

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-240452

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-240452 ]

出 願 人

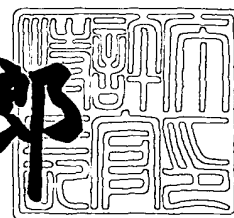
Applicant(s):

カシオマイクロニクス株式会社  
株式会社ムラタ

2003年 6月24日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3049368

【書類名】 特許願

【整理番号】 M02-0003

【提出日】 平成14年 8月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 23/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市今井3丁目10番地の6 カシオマイクロ  
ニクス株式会社内

【氏名】 山本 充彦

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区筒井町2-2-8 株式会社ムラタ  
内

【氏名】 米村 正雄

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区筒井町2-2-8 株式会社ムラタ  
内

【氏名】 澤瀉 由果

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区筒井町2-2-8 株式会社ムラタ  
内

【氏名】 中原 智子

【特許出願人】

【識別番号】 592072470

【氏名又は名称】 カシオマイクロニクス株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 593059061

【氏名又は名称】 株式会社ムラタ

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100093045

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 良男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学処理方法及びこの方法を用いる化学処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被成膜物に成膜された状態の成膜金属を所定パターンにエッチングする化学処理方法であって、

塩素イオンを含む処理液で、前記成膜金属を陰極にして前記成膜金属を電解還元する陰極電解還元工程と、

前記陰極電解還元工程の後に、酸性処理液に前記成膜金属を浸漬する酸浸漬工程と、

を備えることを特徴とする化学処理方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の化学処理方法において、

前記酸性処理液は、ハロゲン元素イオンを含む酸性処理液であることを特徴とする化学処理方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の化学処理方法において、

前記陰極電解還元工程では、前記成膜金属の一部が、塩素イオンを含む処理液に浸されることを特徴とする化学処理方法。

【請求項 4】

被成膜物に成膜された状態の成膜金属を所定パターンにエッチングする化学処理方法であって、

塩素イオンを含む酸性処理液に前記成膜金属を浸漬するとともに、前記成膜金属を陰極にして前記成膜金属を電解還元することを特徴とする化学処理方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の化学処理方法において、

前記成膜金属を構成する金属は、クロム、チタン、タングステン、チタン／タングステン、パラジウム、白金及びモリブデンのうちのいずれか一の金属であることを特徴とする化学処理方法。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の化学処理方法を用いる化学処理装置において、  
塩素イオンを含む処理液で、前記成膜金属を陰極にして前記成膜金属を電解還元する陰極電解還元装置と、  
前記陰極電解還元装置の処理の後に、酸性処理液に前記成膜金属を浸漬する酸浸漬装置と、  
を備えることを特徴とする化学処理装置。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の化学処理装置において、  
前記陰極電解還元装置の処理では、前記成膜金属の一部が、塩素イオンを含む処理液に浸されることを特徴とする化学処理装置。

【請求項 8】

請求項 4 に記載の化学処理方法を用いる化学処理装置において、  
塩素イオンを含む酸性処理液に前記成膜金属を浸漬するとともに、前記成膜金属を陰極にして前記成膜金属を電解還元する電解装置を備えることを特徴とする化学処理装置。

【請求項 9】

請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の化学処理装置において、  
前記成膜金属を構成する金属は、クロム、チタン、タングステン、チタン／タングステン、パラジウム、白金及びモリブデンのうちのいずれか一の金属であることを特徴とする化学処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被成膜物に成膜された状態の成膜金属を所定パターンにエッチングする化学処理方法及びこの方法を用いる化学処理装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

長尺でかつ可撓性を有するキャリアテープに半導体チップを実装する実装技術

として、TAB (Tape Automated Bonding) 技術が古くから注目されている。TAB 技術は、キャリアテープの可撓性を利用して立体的な実装を行えることや同一のキャリアテープ上に複数個の半導体チップを搭載できること等の理由から非常に有用な技術となっている。

## 【0003】

上記TAB技術に適用されるキャリアテープには、半導体チップとの電氣的な接続を可能とするために金及び銅等の金属からなる種々の配線パターンが形成されるが、このキャリアテープには、接着剤を介さずにスパッタリング等により金属膜をテープに直接形成する「2層キャリアテープ」と、接着剤を介して金属箔をテープ上に貼り付ける「3層キャリアテープ」とがある。2層キャリアテープは、3層キャリアテープに比べて、接着剤を用いないため電氣的特性に優れ半導体チップの高速化にも対応可能であり、現在、キャリアテープの主流となりつつある。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、この2層キャリアテープにおいては、テープと金属膜との間に下地金属を介在させて、テープと金属膜との密着性を高めている。表1に、下地金属として主に適用される金属と各下地金属の主な特性とを示した。

## 【0005】

【表 1】

| 下地金属  | 初期強度 | 温度環境 | 湿度環境 | 金めっき(シア<br>ン系処理液) | エッチング | 備考                         |
|-------|------|------|------|-------------------|-------|----------------------------|
| Cu    | ○    | ×    | ×    | ×                 | ○     |                            |
| NiCr系 | ○    | ×    | ×    | ×                 | ○     |                            |
| NiV系  | ○    | ×    | ×    | ×                 | ○     |                            |
| Cr系   | ○    | △    | △    | ○                 | ×     | 特殊エッチング<br>環境負荷<br>6価クロム生成 |

表 1 に示す通り、銅、ニッケルクロム系金属、ニッケルバナジウム系金属及びクロム系金属の各下地金属は、共に、機械的特性、化学的安定性、電気的通電性

等の観点から判断して十分な初期強度を具備する。これら各下地金属のうち、銅、ニッケルクロム系金属及びニッケルバナジウム系金属は、高温環境及び高温環境下においては不安定であり劣化しやすく、また、シアン系処理液を用いた金のめっき処理にも適さない。しかしながら、これら三つの各下地金属は、所定パターンにエッチングし易いという特性を有する。

#### 【0006】

一方、クロム系金属は、上記三つの下地金属に比べ温度環境及び湿度環境に対して耐性を有し、更にはシアン系処理液を用いた金のめっき処理も良好に行えるという利点がある。しかしながら、このクロム系金属のエッチングに際しては、高温環境下で行わなければならないといった特殊のエッチング手法を要し、過マンガン酸カリウム、フェリシアン化カリウム等の有害処理液によって処理しなければならず廃液処理の場合に環境に負荷を与え、更には、最近ますます廃液処理の規制の厳しい6価クロムを生成するといった種々の悪条件が重なり、クロム系金属は、エッチングに適さない。また、クロム系金属以外にもエッチングに適さない金属は存在し、これら金属に対して簡単にエッチングを行える化学処理方法が求められている。

#### 【0007】

そこで、本発明は、エッチングに適さない金属、特にクロムを簡単にエッチングできる化学処理方法、及びこの化学処理方法を用いた化学処理装置を提供する。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項1に記載の発明は、被成膜物に成膜された状態の成膜金属を所定パターンにエッチングする化学処理方法であって、

塩素イオンを含む処理液で、前記成膜金属を陰極にして前記成膜金属を電解還元する陰極電解還元工程と、

前記陰極電解還元工程の後に、酸性処理液に前記成膜金属を浸漬する酸浸漬工程と、

を備えることを特徴とする。



【 0 0 0 9 】

請求項 1 に記載の発明によれば、陰極電解還元工程において被成膜物に成膜された成膜金属の表面に形成される酸化物を還元し、その後の酸浸漬工程を経るといった簡単な工程を経ることで、成膜金属を所定パターンにエッチングできる。

【 0 0 1 0 】

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の化学処理方法において、前記酸性処理液は、ハロゲン元素イオンを含む酸性処理液であることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 又は 2 に記載の化学処理方法において、前記陰極電解還元工程では、前記成膜金属の一部が、塩素イオンを含む処理液に浸されることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

請求項 3 に記載の発明では、陰極電解還元工程において、成膜金属の全てを処理液に浸す必要がなく、成膜金属の一部が処理液に浸されればよい。従って、陰極電解還元工程では、使用する処理液が少なくて済み、使用する処理液の量を節約できる。

【 0 0 1 3 】

請求項 4 に記載の発明は、被成膜物に成膜された状態の成膜金属を所定パターンにエッチングする化学処理方法であって、

塩素イオンを含む酸性処理液に前記成膜金属を浸漬するとともに、前記成膜金属を陰極にして前記成膜金属を電解還元することを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

請求項 4 に記載の発明によれば、塩素イオンを含む酸性処理液中に成膜金属を浸漬した状態で成膜金属を陰極にして成膜金属を電解還元することにより、成膜金属の表面に形成される酸化物を還元しながら、簡単に成膜金属を所定パターンにエッチングできる。

【 0 0 1 5 】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の化学処理方法

において、

前記成膜金属を構成する金属は、クロム、チタン、タングステン、チタン／タングステン、パラジウム、白金及びモリブデンのうちのいずれか一の金属であることを特徴としており、特に成膜金属がクロムである場合には、6価クロムの生成を防止できる。

【 0 0 1 6 】

請求項 6 に記載の発明は、例えば図 4 に示すように、請求項 1 又は 2 に記載の化学処理方法を用いる化学処理装置（30）において、

塩素イオンを含む処理液で、前記成膜金属を陰極にして前記成膜金属を電解還元する陰極電解還元装置（31）と、

前記陰極電解還元装置の処理の後に、酸性処理液に前記成膜金属を浸漬する酸浸漬装置（33）と、

を備えることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

請求項 6 に記載の発明では、請求項 1 又は 2 に記載の発明を用いて、請求項 1 又は 2 と同様の効果を得ることができる。

【 0 0 1 8 】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 6 に記載の化学処理装置において、

前記陰極電解還元装置の処理では、前記成膜金属の一部が、塩素イオンを含む処理液に浸されることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

請求項 7 に記載の発明では、陰極電解還元装置の処理において、成膜金属の全てを処理液に浸す必要がなく、成膜金属の一部が処理液に浸されればよい。従って、陰極電解還元装置の処理では、使用する処理液が少なくて済み、使用する処理液の量を節約できる。

【 0 0 2 0 】

請求項 8 に記載の発明は、例えば図 6 に示すように、請求項 4 に記載の化学処理方法を用いる化学処理装置（40）において、

塩素イオンを含む酸性処理液に前記成膜金属を浸漬するとともに、前記成膜金

属を陰極にして前記成膜金属を電解還元する電解装置（４１）を備えることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

請求項 8 に記載の発明では、請求項 4 に記載の発明を用いて、請求項 4 と同様の効果を得ることができる。

【 0 0 2 2 】

請求項 9 に記載の発明は、請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の化学処理装置において、

前記成膜金属を構成する金属は、クロム、チタン、タングステン、チタン／タングステン、パラジウム、白金及びモリブデンのうちのいずれか一の金属であることを特徴としており、特に成膜金属がクロムである場合には、6 価クロムの生成を防止できる。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。ただし、発明の範囲は図示例に限定されない。

【 0 0 2 4 】

まず、本発明の化学処理方法を第一及び第二の化学処理方法に分けてそれぞれ説明する。図 1 は、本実施の形態に係る化学処理方法を構成する各工程での被成膜物上の金属膜の状態を示す図面である。

【 0 0 2 5 】

〔第一の化学処理方法〕

まず、被成膜物 1 1 0 の片面上にスパッタリング等により所定膜厚のクロム膜 1 2 0 を成膜し、更にクロム膜 1 2 0 上にスパッタリング等により所定膜厚の銅膜 1 3 0 を成膜する。これにより、被処理物 1 0 0 を得る（図 1（a））。被成膜物 1 1 0 としては、ポリイミド、ガラスエポキシ、B T レジン及びポリエステル等からなるキャリアテープ並びにシリコン等からなる半導体ウェーハが適用可能である。

【 0 0 2 6 】

その後、銅膜 1 3 0 上にフォトレジスト 1 4 0 を塗布して（図 1（b））、フォトマスク 1 5 0 を介して露光し（図 1（c））、所定の現像液により現像する。これにより、銅膜 1 3 0 上に所定のレジストパターンを形成する（図 1（d））。

#### 【 0 0 2 7 】

その後、図 1（d）に示す被処理物 1 0 0 を所定の処理液中に浸漬して銅膜 1 3 0 のウェットエッチング処理を行い（以下「銅ウェットエッチング処理」といい、この処理を行う工程を以下「銅ウェットエッチング工程」という。）、被処理物 1 0 0 を洗浄する。これにより、銅膜 1 3 0 がレジストパターンに従う所定パターンにエッチングされた被処理物 1 0 0 を得る（図 1（e））。

#### 【 0 0 2 8 】

その後、図 1（e）に示す被処理物 1 0 0 を陰極にして、所定の処理液でクロム膜 1 2 0 を電解還元する（以下「陰極電解還元処理」といい、この処理を行う工程を以下「陰極電解還元工程」という。）。なお、この陰極電解還元処理の処理液としては、塩素イオンを含む処理液（例えば、（株）ムラタ製 S A S）を用いる。

#### 【 0 0 2 9 】

図 2（a）（b）に、陰極電解還元処理の原理を模式的に図示した。陰極電解還元処理では、図 2（a）に示す通り、被処理物 1 0 0 の全てを処理液中に浸してもよいし、図 2（b）に示す通り、被処理物 1 0 0 の一部を処理液中に浸してもよい。

#### 【 0 0 3 0 】

陰極電解還元工程においては、クロム膜 1 2 0 は、処理液中では自己の膜の表面に酸化皮膜（酸化クロムの膜）を形成して不働態化するため、この酸化皮膜を金属クロムに還元している。その後、陰極電解還元処理後の被処理物 1 0 0 を純水で洗浄する。

#### 【 0 0 3 1 】

その後、被処理物 1 0 0 を所定の処理液中に所定時間だけ浸漬してクロム膜 1 2 0 の浸漬処理（ウェットエッチング処理）を行う（以下「酸浸漬処理」といい

、この処理を行う工程を以下「酸浸漬工程」という。）。この酸浸漬処理の処理液としては、酸性の処理液、好ましくはハロゲン化元素イオン（例えば、塩素イオン）を含む酸性処理液（例えば、（株）ムラタ製SAS）を用いる。また、酸浸漬処理の処理液は、前述の陰極電解還元処理に用いる処理液よりも濃度が濃いものを用いる。図2（c）に、酸浸漬処理の原理を模式的に図示した。この酸浸漬処理を経ることで、被処理物100のクロム膜120を所定のパターンにエッチングできる（図1（f））。

#### 【0032】

その後、図1（f）に示す被処理物100を純水で洗浄し、所定の処理液を用いて被処理物100に残るフォトレジスト140を剥離する。その後、フォトレジスト140を剥離した被処理物100を洗浄し乾燥させる。以上の各工程を経ることで、被成膜物110に成膜されたクロム膜120及び銅膜130を、レジストパターンに従う所定パターンにエッチングできる（図1（g））。

#### 【0033】

以上のように第一の化学処理方法によれば、陰極電解還元工程と酸浸漬工程とをこの順で経るといった簡単な工程の組み合わせで、被成膜物110上に成膜されたクロム膜120を所定のパターンにエッチングできる。また、第一の化学処理方法によれば、6価クロムの生成をも防止できる。この場合、各処理液の廃液処理を容易に行えるという利点がある。

#### 【0034】

更に、6価クロムの生成を防止できることも含めて、陰極電解還元工程及び酸浸漬工程における各処理液としてシアン系化合物を使用しなくてもクロム膜120のエッチングを行えるので、従来に比較して廃液処理に係る手間を大幅に減らせる。また、陰極電解還元処理及び酸浸漬処理での処理液として、塩酸、NaCl溶液及びSAS（（株）ムラタ製）等といった比較的安価な塩素系薬品が適用可能であり、これらの処理液を用いてもクロム膜120のエッチングを行えるので、クロムのエッチングに係るコストを大幅に抑制できる。

#### 【0035】

[第二の化学処理方法]

上記第一の化学処理方法と同様の処理を施して、図 1 (e) に示す被処理物 100 を得る。その後、被処理物 100 を所定の処理液中に浸漬し、この状態において、被処理物 100 を陰極にして同処理液でクロム膜 120 を電解還元する（以下単に「酸電解処理」といい、この処理を行う工程を以下「酸電解工程」という。）。この酸電解処理の処理液としては、塩素イオンを含む酸性処理液（例えば、（株）ムラタ製 SAS）を用いる。図 3 に、酸電解処理の原理を模式的に図示した。

## 【0036】

この酸電解処理により、クロム膜 120 の表面に形成される酸化皮膜（酸化クロムの膜）を還元しながら、クロム膜 120 を所定のパターンにエッチングできる（図 1 (f)）。その後、第一の化学処理方法と同様の処理を施して、図 1 (g) に示す被処理物 100 を得る。

## 【0037】

以上のように第二の化学処理方法では、酸電解処理といった簡単な工程を経ることで、被成膜物 110 上に成膜されたクロム膜 120 を所定のパターンにエッチングでき、更に 6 価クロムの生成も防止できる。また、第二の化学処理方法では、第一の化学処理方法のように、陰極電解還元処理と酸浸漬工程との二工程（各工程間の洗浄処理を含む。）分に係る処理を、酸電解処理の一工程分の処理で行えるので、処理の用に供する手間を省くことができる。

## 【0038】

なお、上記第一及び第二の化学処理方法では、クロム膜 120 をエッチングする際の例を例示したが、本発明はクロムに限らず、チタン、タングステン、チタン／タングステン、パラジウム、白金及びモリブデン等を適用した場合にも、本発明の化学処理方法によれば、これら金属を所定のパターンにエッチングできる。

## 【0039】

次に、上記第一及び第二の化学処理方法を用いる各種化学処理装置、詳しくは第一の化学処理方法に係る陰極電解還元処理及び酸浸漬処理に用いる各種装置と、第二の化学処理方法に係る酸電解処理に用いる各種装置との適用例を〔適用例

1] ～ [適用例 6] に分けてそれぞれ説明する。

#### 【0040】

なお、[適用例 1] ～ [適用例 4] では、キャリアテープ上に成膜した成膜金属をエッチングするための装置を示し、[適用例 5] 及び [適用例 6] では、半導体ウェーハ上に成膜した成膜金属をエッチングするための装置を示す。また、キャリアテープ及び半導体ウェーハ上には、共に、クロム膜が成膜され、クロム膜上には、銅膜及びレジスト膜がこの順で所定パターンにエッチングされている（図 1（e）に示す状態）ものとしてそれぞれ説明を行う。

#### 【0041】

##### [適用例 1]

適用例 1 では、上記第一の化学処理方法を用いる装置であって、キャリアテープを縦にした（テープ幅方向を垂直にした）状態で搬送する所謂「縦型搬送式」の装置の例を示す。図 4 は、縦型搬送式の化学処理装置を示す概略の側面断面図であり、図 5 は、図 4 に示す化学処理装置を構成する陰極電解還元装置の概略の正面断面図である。

#### 【0042】

図 4 に示す通り、化学処理装置 30 は、キャリアテープ C1 に対して陰極電解還元処理を行う陰極電解還元装置 31 と、キャリアテープ C1 の洗浄を行う洗浄装置 32、34 と、キャリアテープ C1 に対して酸浸漬処理を行う酸浸漬装置 33 と、を具備する。

#### 【0043】

なお、図 4 中において陰極電解還元装置 31 の左端には、キャリアテープ C1 を繰り出す繰り出し装置（図示略）が設けられ、洗浄装置 34 の右端には、キャリアテープ C1 を巻き取る巻き取り装置（図示略）が設けられている。

#### 【0044】

図 4 及び図 5 に示す通り、陰極電解還元装置 31 は箱状の外部処理槽 31a を備え、外部処理装置 31a 内の略中央部には内部処理槽 31b が設けられている。外部処理槽 31a の底部は、内部処理槽 31b の底部を兼ねている。内部処理槽 31b の各側壁は、外部処理槽 31a の各側壁よりもやや低くなっている。

## 【 0 0 4 5 】

内部処理槽 3 1 b の底部には、供給管 3 1 c の一端が接続されている。供給管 3 1 c の途中には、ポンプ 3 1 d、熱交換器 3 1 e 及びフィルタ 3 1 f が介在しており、供給管 3 1 c の他端がタンク 3 1 g に接続されている。タンク 3 1 g には、処理液 3 1 h が貯留されている。処理液 3 1 h は、塩素イオンを含む処理液である（例えば、（株）ムラタ製 S A S）。外部処理槽 3 1 a と内部処理槽 3 1 b との間の底部には、排出管 3 1 i、3 1 j の一端が接続されており、排出管 3 1 i、3 1 j の他端はタンク 3 1 g に接続されている。

## 【 0 0 4 6 】

ポンプ 3 1 d を作動させると、タンク 3 1 g 内の処理液 3 1 h は、熱交換器 3 1 e 及びフィルタ 3 1 f を介して供給管 3 1 c を流通し、内部処理槽 3 1 c に供給される。処理液 3 1 h が内部処理槽 3 1 b に所定量供給されると、処理液 3 1 h は、内部処理槽 3 1 b の各側壁を超えて内部処理槽 3 1 b 外に溢れ出る（オーバーフローする）。つまり、内部処理槽 3 1 b からオーバーフローした処理液 3 1 h は、外部処理槽 3 1 a の各側壁と内部処理槽 3 1 b の各側壁との間に形成されたオーバーフロー部 3 1 k にオーバーフローする。オーバーフロー部 3 1 k に溢れ出た処理液 3 1 h は、各排出管 3 1 i、3 1 j を流通してタンク 3 1 g に回収される。以後、上記の通りに、処理液 3 1 h が各部材を順次繰り返し循環する。

## 【 0 0 4 7 】

外部処理槽 3 1 a 及び内部処理槽 3 1 b の各側壁のうち、キャリアテープ C 1 が通過する側壁の所定箇所には、図 4 及び図 5 に示す通り、縦長の溝からなるスリット 3 1 l、3 1 m が設けられている。各スリット 3 1 l、3 1 m は、キャリアテープ C 1 の幅及び厚さよりも大きな幅及び長さを有している。なお、内部処理槽 3 1 b 内の処理液 3 1 h は、スリット 3 1 m からオーバーフロー部 3 1 k に流出する。

## 【 0 0 4 8 】

内部処理槽 3 1 b の内部には、電極 3 1 n が設けられている。内部処理槽 3 1 b 内において、電極 3 1 n は、キャリアテープ C 1 の片面、詳しくは成膜物を成



膜した面に対向している。電極 3 1 n は、電源装置 3 1 x の正極に接続されている。

## 【 0 0 4 9 】

外部処理槽 3 1 a の各側壁のうち、キャリアテープ C 1 を搬入する側の側壁とキャリアテープ C 1 を搬出する側の側壁との外側には、電極ローラ 3 1 y, 3 1 z がそれぞれ設けられている。各電極ローラ 3 1 y, 3 1 z は、キャリアテープ C 1 の片面、詳しくはクロム膜及び銅膜を成膜した面に接触している。また、各電極ローラ 3 1 y, 3 1 z は、電源装置 3 1 x の負極に接続されている。

## 【 0 0 5 0 】

洗浄装置 3 2, 3 4 及び酸浸漬装置 3 3 は、上記陰極電解還元装置 3 1 と略同様の構成を備えるものである。

## 【 0 0 5 1 】

洗浄装置 3 2 は箱状の外部処理槽 3 2 a を備え、外部処理槽 3 2 a の略中央部には内部処理槽 3 2 b が設けられている。内部処理槽 3 2 b の底部には供給管 3 2 c が接続され、外部処理槽 3 2 b の底部には排出管 3 2 i, 3 2 j がそれぞれ接続されている。タンク 3 2 g には、キャリアテープ C 1 の洗浄を行うための純水 3 2 h が貯留されている。

## 【 0 0 5 2 】

ポンプ 3 2 d が作動すると、タンク 3 2 g 内の純水 3 2 h は、熱交換器 3 2 e 及びフィルタ 3 2 f を介して供給管 3 2 c 内を流通し内部処理槽 3 2 b 内に供給される。その後、タンク 3 2 g 内の純水 3 2 h は、内部処理槽 3 2 b の各側壁からオーバーフロー部 3 2 k にオーバーフローして、各排出管 3 2 i, 3 2 j を流通してタンク 3 2 g に回収され、以下同様に循環する。

## 【 0 0 5 3 】

また、外部処理槽 3 2 a 及び内部処理槽 3 2 b の各側壁のうち、キャリアテープ C 1 が通過する側壁にはスリット 3 2 l, 3 2 m がそれぞれ設けられており、キャリアテープ C 1 が、各スリット 3 2 l, 3 2 m をそれぞれ通過するとともに、内部処理槽 3 2 b 内の純水 3 2 h に浸漬しながら搬送されるようになっている。

## 【 0 0 5 4 】

酸浸漬装置 3 3 は箱状の外部処理槽 3 3 a を備え、外部処理槽 3 3 a の略中央部には内部処理槽 3 3 b が設けられている。内部処理槽 3 3 b の底部には供給管 3 3 c が接続され、外部処理槽 3 3 b の底部には排出管 3 3 i , 3 3 j がそれぞれ接続されている。タンク 3 3 g には、処理液 3 3 h が貯留されている。処理液 3 3 h は、酸性処理液、好ましくはハロゲン元素イオンを含む酸性処理液（例えば、（株）ムラタ製 S A S ）である。

## 【 0 0 5 5 】

ポンプ 3 3 d が作動すると、タンク 3 3 g 内の処理液 3 3 h は、熱交換器 3 3 e 及びフィルタ 3 3 f を介して供給管 3 3 c 内を流通し内部処理槽 3 3 b 内に供給される。その後、タンク 3 3 g 内の処理液 3 3 h は、内部処理槽 3 3 b の各側壁からオーバーフロー部 3 3 k にオーバーフローして、各排出管 3 3 i , 3 3 j を流通してタンク 3 3 g に回収され、以下同様に循環する。

## 【 0 0 5 6 】

また、外部処理槽 3 3 a 及び内部処理槽 3 3 b の各側壁のうち、キャリアテープ C 1 が通過する側壁にはスリット 3 3 l , 3 3 m がそれぞれ設けられており、キャリアテープ C 1 が、各スリット 3 3 l , 3 3 m をそれぞれ通過するとともに、内部処理槽 3 3 b 内の処理液 3 3 h に浸漬しながら搬送されるようになっている。

## 【 0 0 5 7 】

洗浄装置 3 4 は箱状の外部処理槽 3 4 a を備え、外部処理槽 3 4 a の略中央部には内部処理槽 3 4 b が設けられている。内部処理槽 3 4 b の底部には供給管 3 4 c が接続され、外部処理槽 3 4 b の底部には排出管 3 4 i , 3 4 j がそれぞれ接続されている。タンク 3 4 g には、キャリアテープ C 1 の洗浄を行うための純水 3 4 h が貯留されている。

## 【 0 0 5 8 】

ポンプ 3 4 d が作動すると、タンク 3 4 g 内の純水 3 4 h は、熱交換器 3 4 e 及びフィルタ 3 4 f を介して供給管 3 4 c 内を流通し内部処理槽 3 4 b 内に供給される。その後、タンク 3 4 g 内の純水 3 4 h は、内部処理槽 3 4 b の各側壁か

らオーバーフロー部 3 4 k にオーバーフローして、各排出管 3 4 i, 3 4 j を流通してタンク 3 4 g に回収され、以下同様に循環する。

## 【 0 0 5 9 】

また、外部処理槽 3 4 a 及び内部処理槽 3 4 b の各側壁のうち、キャリアテープ C 1 が通過する側壁にはスリット 3 4 l, 3 4 m がそれぞれ設けられており、キャリアテープ C 1 が、各スリット 3 4 l, 3 4 m をそれぞれ通過するとともに、内部処理槽 3 4 b 内の純水 3 4 h に浸漬しながら搬送されるようになっている。

## 【 0 0 6 0 】

各装置 3 1 ~ 3 4 の両側には、キャリアテープ C 1 を間に挟んだ状態で互いに隣接して逆回転する搬送ローラ（図示略）が設けられており、各搬送ローラが回転することで、キャリアテープ C 1 は搬送される。なお、陰極電解還元装置 3 1 の両側には、上記の通り電極ローラ 3 1 y, 3 1 z が設けられているが、キャリアテープ C 1 を間に介在させた各電極ローラ 3 1 y, 3 1 z の反対側に搬送ローラが設けられている。

## 【 0 0 6 1 】

次に、化学処理装置 3 0 の作用について説明する。

各電極ローラ 3 1 y, 3 1 z 及び各搬送ローラが所定の方向に回転すると、キャリアテープ C 1 は、繰り出し装置から順次搬送方向に繰り出され、各装置 3 1 ~ 3 4 の内部処理槽 3 1 b ~ 3 4 b 内をそれぞれ通過して巻き取り装置に巻き取られる。

## 【 0 0 6 2 】

このとき、各装置 3 1 ~ 3 4 では以下の処理が行われる。

陰極電解還元装置 3 1 では、内部処理槽 3 1 b 内に処理液 3 1 h が満たされており、更に電極ローラ 3 1 y, 3 1 z 及び電極 3 1 n 間に電圧が印加されている。この状態において、キャリアテープ C 1 は、各スリット 3 1 l, 3 1 m を通過するとともに内部処理槽 3 1 b を通過する。キャリアテープ C 1 は、内部処理槽 3 1 b を通過する際に、陰極電解還元処理される。つまり、キャリアテープ C 1 の金属膜を成膜した面には、外部処理槽 3 1 a の外部において各電極ローラ 3 1

y, 3 1 z が接触しているから、内部処理槽 3 1 b 内でクロム膜の表面に形成された酸化皮膜（酸化クロムの膜）が還元される。

【 0 0 6 3 】

洗浄装置 3 2 では、内部処理槽 3 2 b 内に純水 3 2 h が満たされており、キャリアテープ C 1 は、各スリット 3 2 1, 3 2 m を通過するとともに、内部処理槽 3 2 b 内を通過して純水 3 2 h により洗浄される。

【 0 0 6 4 】

酸浸漬装置 3 3 では、内部処理槽 3 3 b 内に処理液 3 3 h が満たされており、キャリアテープ C 1 は、各スリット 3 3 1, 3 3 m を通過するとともに、内部処理槽 3 3 b 内で酸浸漬処理される。つまり、キャリアテープ C 1 は、内部処理槽 3 3 b 内の処理液 3 3 h に浸漬しながら搬送され、キャリアテープ C 1 上に成膜されたクロム膜が所定パターンにエッチングされる。

【 0 0 6 5 】

洗浄装置 3 4 では、内部処理槽 3 4 b 内に純水 3 4 h が満たされており、キャリアテープ C 1 は、各スリット 3 4 1, 3 4 m を通過するとともに、内部処理槽 3 4 b 内を通過して純水 3 4 h により洗浄される。なお、洗浄装置 3 4 により洗浄されたキャリアテープ C 1 は、乾燥装置（図示略）を通過して乾燥され、巻き取り装置に巻き取られる。

【 0 0 6 6 】

以上により、キャリアテープ C 1 上に成膜されたクロム膜を所定パターンにエッチングできる。この場合、6 価クロムの生成も防止できる。

【 0 0 6 7 】

なお、陰極電解還元装置 3 1 での陰極電解還元処理では、図 4 及び図 5 に示すように、内部処理槽 3 1 b に処理液 3 1 h を完全に満たしてキャリアテープ C 1 の全体を処理液 3 1 h に浸してもよいが、内部処理槽 3 1 b に処理液 3 1 h を完全には満たさずにキャリアテープ C 1 のうち金属膜を成膜した面の一部が処理液 3 1 h に浸されてもよい。

【 0 0 6 8 】

[適用例 2]

適用例 2 では、上記第二の化学処理方法を用いる装置であって、適用例 1 と同様の縦型搬送式の化学処理装置を例示する。図 6 は、化学処理装置を示す概略の側面断面図である。図 6 に示す通り、化学処理装置 4 0 は、キャリアテープ C 2 に対して酸電解処理を行う電解装置 4 1 と、キャリアテープ C 2 の洗浄を行う洗浄装置 4 2 と、を具備する。

## 【 0 0 6 9 】

なお、化学処理装置 4 0 においては、図 4 に示す化学処理装置 3 0 と同様、図 6 中の電解装置 4 1 及び洗浄装置 4 2 の両端に繰り出し装置（図示略）及び巻き取り装置（図示略）が設けられている。

## 【 0 0 7 0 】

電解装置 4 1 は、図 4 及び図 5 に示す陰極電解還元装置 3 1 と略同様の構成を備えるものであるが、電解装置 4 1 では、外部処理槽 4 1 1 の片側（繰り出し装置側）にのみ電極ローラ 4 1 y が設けられており、タンク 4 1 g に酸性処理液、好ましくはハロゲン化元素イオン（例えば、塩素イオン）を含む酸性処理液 4 1 h（例えば、（株）ムラタ製 S A S）が貯留されていることが陰極電解還元装置 3 1 と異なっている。

## 【 0 0 7 1 】

洗浄装置 4 2 は、図 4 に示す洗浄装置 3 2、3 4 と略同様の構成を備えるものであり、タンク 4 2 g 内の純水 4 2 h が、ポンプ 4 2 d の作動により熱交換器 4 2 e 及びフィルタ 4 2 f を介して供給管 4 2 c 及び内部処理槽 4 2 b を流通し、オーバーフロー部 4 2 k から各排出管 4 2 i、4 2 j へと順に循環する。

## 【 0 0 7 2 】

次に、化学処理装置 4 0 の作用について説明する。

電極ローラ 4 1 y 及び各搬送ローラ（図示略）が所定方向に回転すると、キャリアテープ C 2 は、電解装置 4 1 及び洗浄装置 4 2 の各内部処理槽 4 1 b、4 2 b 内をそれぞれ通過して巻き取られる。

## 【 0 0 7 3 】

このとき、各装置 4 1、4 2 では以下の処理が行われる。

電解装置 4 1 では内部処理槽 4 1 b 内に処理液 4 1 h が満たされ、内部処理槽

4 1 b からオーバーフローした処理液 4 1 h は、オーバーフロー部 4 1 k から各排出管 4 1 i, 4 1 j を流通しタンク 4 1 g に回収され、更にポンプ 4 1 d の作動によりタンク 4 1 g から熱交換器 4 1 e 及びフィルタ 4 1 f を介して供給管 4 1 c を流通し内部処理槽 4 1 b へと順次循環している。また、電解装置 4 1 では、電源装置 4 1 x により電極ローラ 4 1 y 及び電極 4 1 n 間に電圧が印加されている。

## 【 0 0 7 4 】

この状態において、キャリアテープ C 2 は、各スリット 4 1 l, 4 1 m を通過するとともに内部処理槽 4 1 b 内を通過する。キャリアテープ C 2 は、内部処理槽 4 1 b を通過する際に、酸電解処理される。つまり、キャリアテープ C 2 の金属膜を成膜した面には、外部処理槽 4 1 a の外部において電極ローラ 4 1 y が接触しているから、キャリアテープ C 2 においては電極 4 1 n と対向しているときにクロム膜の表面に形成された酸化皮膜（酸化クロムの膜）が還元される。その後、キャリアテープ C 2 の搬送に伴い、還元されたクロム膜の領域が電極 4 1 n と対向する領域から外れると、内部処理槽 4 1 b 内の処理液 4 1 h によりキャリアテープ C 2 上のクロム膜が所定パターンにエッチングされる。

## 【 0 0 7 5 】

洗浄装置 4 2 では、内部処理槽 4 2 b 内に純水 4 2 h が満たされており、キャリアテープ C 2 は、各スリット 4 2 l, 4 2 m を通過するとともに、内部処理槽 4 2 b 内を通過して純水 4 2 h により洗浄される。なお、洗浄装置 4 2 により洗浄されたキャリアテープ C 2 は、乾燥装置（図示略）を通過して乾燥され、巻き取り装置に巻き取られる。

## 【 0 0 7 6 】

以上により、キャリアテープ C 2 上に成膜されたクロム膜を所定パターンにエッチングできる。この場合、6 価クロムの生成も防止できる。

## 【 0 0 7 7 】

## 〔適用例 3〕

適用例 3 では、上記第一の化学処理方法を用いる装置であって、キャリアテープを水平に寝かせた状態で搬送する所謂「水平搬送式」の装置の例を示す。図 7

は、水平搬送式の化学処理装置を示す概略の側面断面図である。

【 0 0 7 8 】

図 7 に示す通り、化学処理装置 5 0 は、キャリアテープ C 3 に対して陰極電解還元処理を行う陰極電解還元装置 5 1 と、キャリアテープ C 3 の洗浄を行う洗浄装置 5 2, 5 4 と、キャリアテープ C 3 に対して酸浸漬処理を行う酸浸漬装置 5 3 と、を具備する。

【 0 0 7 9 】

なお、化学処理装置 5 0 においては、図 4 ～図 6 に示す化学処理装置 3 0, 4 0 と同様、図 7 中の陰極電解還元装置 5 1 の左端及び洗浄装置 5 4 の右端に繰り出し装置（図示略）及び巻き取り装置（図示略）が設けられている。

【 0 0 8 0 】

陰極電解還元装置 5 1 は処理槽 5 1 a を備え、処理槽 5 1 a には処理液 5 1 b が貯留されている。処理液 5 1 b は、塩素イオンを含む処理液（例えば、（株）ムラタ製 S A S）である。処理槽 5 1 a の底部には流通管 5 1 c の端が接続されている。流通管 5 1 c の途中には、ポンプ 5 1 d、熱交換器 5 1 e 及びフィルタ 5 1 f が介在している。ポンプ 5 1 d が作動すると、処理槽 5 1 a 内の処理液 5 1 b は、流通管 5 1 c を流通し、熱交換器 5 1 e 及びフィルタ 5 1 f を介して処理槽 5 1 a 内に戻る。陰極電解還元装置 5 1 では、このような処理液 5 1 b の循環系が形成されている。

【 0 0 8 1 】

処理槽 5 1 a の上方には、二つの電極ローラ 5 1 g, 5 1 h が設けられており、各電極ローラ 5 1 g, 5 1 h は電源装置 5 1 i の負極に接続されている。各電極ローラ 5 1 g, 5 1 h の下側には、各電極ローラ 5 1 g, 5 1 h を支持するバックアップローラ 5 1 j, 5 1 k がそれぞれ設けられている。また、処理槽 5 1 a 内にも、キャリアテープ C 3 の搬送方向を変更する搬送ローラ 5 1 l が設けられている。

【 0 0 8 2 】

キャリアテープ C 3 は、電極ローラ 5 1 g 及びバックアップローラ 5 1 j 間に挟まれ、処理槽 5 1 a 内で搬送ローラ 5 1 l に巻回され、電極ローラ 5 1 h 及び

搬送ローラ 5 1 k 間に挟まれている。なお、キャリアテープ C 3 の金属膜を成膜した面が各電極ローラ 5 1 g, 5 1 h に接触している。

## 【 0 0 8 3 】

処理槽 5 1 a 内には、二つの電極 5 1 m, 5 1 n が設けられている。各電極 5 1 m, 5 1 n は、電源装置 5 1 i の正極に接続されているとともに、キャリアテープ C 3 に対向するように設けられている。なお、各電極 5 1 m, 5 1 n は、処理槽 5 1 a 内においてキャリアテープ C 3 の金属膜を成膜した面に対向する。

## 【 0 0 8 4 】

洗浄装置 5 2 は処理槽 5 2 a を備え、処理槽 5 2 a には純水 5 2 b が貯留されている。処理槽 5 2 a の底部には流通管 5 2 c の端が接続されている。流通管 5 2 c の途中には、ポンプ 5 2 d、熱交換器 5 2 e 及びフィルタ 5 2 f が介在している。ポンプ 5 2 d が作動すると、処理槽 5 2 a 内の純水 5 2 b は、流通管 5 2 c を流通し、熱交換器 5 2 e 及びフィルタ 5 2 f を介して処理槽 5 2 a 内に戻る。洗浄装置 5 2 では、このような純水 5 2 b の循環系が形成されている。

## 【 0 0 8 5 】

処理槽 5 2 a の上方には、四つの搬送ローラ 5 2 g, 5 2 h, 5 2 i, 5 2 j が設けられ、搬送ローラ 5 2 g, 5 2 h と搬送ローラ 5 2 i, 5 2 j とが、キャリアテープ C 3 の搬送方向の上流側と下流側とにそれぞれ対になって設けられている。また、処理槽 5 2 a 内にも、キャリアテープ C 3 の搬送方向を変更する搬送ローラ 5 2 l が設けられている。

## 【 0 0 8 6 】

キャリアテープ C 3 は、搬送ローラ 5 2 g, 5 2 h 間に挟まれ、処理槽 5 2 a 内で搬送ローラ 5 2 l に巻回されている。洗浄装置 5 2 では、このようなキャリアテープ C 3 の搬送系が形成されている。

## 【 0 0 8 7 】

酸浸漬装置 5 3 は処理槽 5 3 a を備え、処理槽 5 3 a には処理液 5 3 b が貯留されている。処理液 5 3 b は、酸性処理液、好ましくはハロゲン元素イオン（例えば、塩素イオン）を含む酸性処理液（例えば、（株）ムラタ製 S A S）である。処理槽 5 3 a の底部には流通管 5 3 c の端が接続されている。流通管 5 3 c の



途中には、ポンプ 5 3 d、熱交換器 5 3 e 及びフィルタ 5 3 f が介在している。ポンプ 5 3 d が作動すると、処理槽 5 3 a 内の処理液 5 3 b は、流通管 5 3 c を流通し、熱交換器 5 3 e 及びフィルタ 5 3 f を介して処理槽 5 3 a 内に戻る。酸浸漬装置 5 3 では、このような処理液 5 3 b の循環系が形成されている。

## 【 0 0 8 8 】

処理槽 5 3 a の上方には、四つの搬送ローラ 5 3 g, 5 3 h, 5 3 i, 5 3 j が設けられ、搬送ローラ 5 3 g, 5 3 h と搬送ローラ 5 3 i, 5 3 j とが、キャリアテープ C 3 の搬送方向の上流側と下流側とにそれぞれ対になって設けられている。また、処理槽 5 3 a 内にも、キャリアテープ C 3 の搬送方向を変更する搬送ローラ 5 3 l が設けられている。

## 【 0 0 8 9 】

キャリアテープ C 3 は、搬送ローラ 5 3 g, 5 3 h 間に挟まれ、処理槽 5 3 a 内で搬送ローラ 5 3 l に巻回され、搬送ローラ 5 3 i, 5 3 j 間に挟まれている。

## 【 0 0 9 0 】

洗浄装置 5 4 は、上記洗浄装置 5 2 と同様の構成を備えるものである。すなわち、処理槽 5 4 a には純水 5 4 b が貯留されており、流通管 5 4 c、ポンプ 5 4 d、熱交換器 5 4 e、フィルタ 5 4 f 及び処理槽 5 4 a からなる循環系並びに処理槽 5 4 a 上方の四つの搬送ローラ 5 4 g, 5 4 h, 5 4 i, 5 4 j 及び処理槽 5 4 a 内の搬送ローラ 5 4 l からなる搬送系は、洗浄装置 5 2 のそれと同様の構成となっている。

## 【 0 0 9 1 】

なお、各装置 5 1 ~ 5 4 の処理槽 5 1 a, 5 2 a, 5 3 a, 5 4 a 内では、攪拌子（図示略）等により各液 5 1 b, 5 2 b, 5 3 b, 5 4 b が攪拌される。

## 【 0 0 9 2 】

次に、化学処理装置 5 0 の作用について説明する。

電極ローラ 5 1 g, 5 1 h を含む各搬送ローラ（符号略）が所定の方に回転すると、キャリアテープ C 3 は、繰り出し装置から順次搬送方向に繰り出され、各装置 5 1 ~ 5 4 の内部処理槽 3 1 b ~ 3 4 b 内をそれぞれ通過して巻き取り装

置に巻き取られる。側面視すると、図 7 の通り、キャリアテープ C 3 はジグザグに搬送される。

## 【 0 0 9 3 】

このとき、各装置 5 1 ～ 5 4 では以下の処理が行われる。

陰極電解還元装置 5 1 では、処理槽 5 1 a 内に処理液 5 1 b が満たされており、更に電極ローラ 5 1 g, 5 1 h 及び電極 5 1 m, 5 1 n 間に電圧が印加されている。この状態において、キャリアテープ C 3 は、処理槽 5 1 a 内を通過して陰極電解還元処理される。つまり、キャリアテープ C 3 の金属膜を成膜した面には、処理槽 5 1 a の外部において各電極ローラ 5 1 g, 5 1 h が接触しているから、クロム膜の表面に形成された酸化皮膜（酸化クロムの膜）が、各電極 5 1 m, 5 1 n の影響を受けて還元される。

## 【 0 0 9 4 】

洗浄装置 5 2 では、処理槽 5 2 a 内に純水 5 2 b が満たされており、キャリアテープ C 3 は、処理槽 5 2 a 内を通過して純水 5 2 b により洗浄される。

## 【 0 0 9 5 】

酸浸漬装置 5 3 では、処理槽 5 3 a に処理液 5 3 b が満たされており、キャリアテープ C 3 は、処理槽 5 3 a 内を通過して酸浸漬処理される。つまり、キャリアテープ C 3 は、処理槽 5 3 a 内の処理液 5 3 b に浸漬しながら搬送され、クロム膜が所定パターンにエッチングされる。

## 【 0 0 9 6 】

洗浄装置 5 4 では、処理槽 5 4 a 内に純水 5 4 b が満たされており、キャリアテープ C 3 は、処理槽 5 4 a 内を通過して純水 5 4 b により洗浄される。なお、洗浄装置 5 4 により洗浄されたキャリアテープ C 3 は、乾燥装置（図示略）を通過して乾燥され、巻き取り装置に巻き取られる。

## 【 0 0 9 7 】

以上により、キャリアテープ C 3 上に成膜されたクロム膜を所定パターンにエッチングできる。この場合、6 価クロムの生成も防止できる。

## 【 0 0 9 8 】

[適用例 4]

適用例 4 では、上記第二の化学処理方法を用いる装置であって、適用例 3 と同様の水平搬送式の化学処理装置を例示する。図 8 は、化学処理装置を示す概略の側面断面図である。図 8 に示す通り、化学処理装置 6 0 は、キャリアテープ C 4 に対して酸電解処理を行う電解装置 6 1 と、キャリアテープ C 4 の洗浄を行う洗浄装置 6 2 と、を具備する。

## 【 0 0 9 9 】

なお、化学処理装置 6 0 においては、図 7 に示す化学処理装置 5 0 と同様、図 8 中の電解装置 6 1 及び洗浄装置 6 2 の両端に繰り出し装置（図示略）及び巻き取り装置（図示略）が設けられている。

## 【 0 1 0 0 】

電解装置 6 1 は処理槽 6 1 a を備え、処理槽 6 1 a には処理液 6 1 b が貯留されている。処理液 6 1 b は、塩素イオンを含む処理液（例えば、（株）ムラタ製 S A S）である。電解装置 6 1 は、図 7 に示す陰極電解還元装置 5 1 同様の循環系を有し、供給管 6 1 c、ポンプ 6 1 d、熱交換器 6 1 e、フィルタ 6 1 f 及び処理槽 6 1 b からなる循環系により、処理液 6 1 b は各部材間を循環する。

## 【 0 1 0 1 】

処理槽 6 1 a の上方には電極ローラ 6 1 g が設けられており、電極ローラ 6 1 g は電源装置 6 1 i の負極に接続されている。電極ローラ 6 1 g の下側には、電極ローラ 6 1 g を支持するバックアップローラ 6 1 h が設けられている。電極ローラ 6 1 g 及びバックアップローラ 6 1 h は、キャリアテープ C 4 の搬送方向の上流側に設けられている。また、キャリアテープ C 4 の搬送方向の下流側には、互いに隣接する二つの搬送ローラ 6 1 j, 6 1 k が設けられている。更に、処理槽 6 1 a 内にも、キャリアテープ C 4 の搬送方向を変更する搬送ローラ 6 1 l が設けられている。

## 【 0 1 0 2 】

キャリアテープ C 4 は、電極ローラ 6 1 g 及びバックアップローラ 6 1 h 間に挟まれ、処理槽 6 1 a 内で搬送ローラ 6 1 l に巻回され、二つの搬送ローラ 6 1 j, 6 1 k 間に挟まれている。なお、キャリアテープ C 4 の金属膜を成膜した面が電極ローラ 6 1 g に接触している。

## 【 0 1 0 3 】

処理槽 6 1 a 内には、電極 6 1 m が設けられている。電極 6 1 m は、電源装置 6 1 i の正極に接続されている。この電極 6 1 m は、処理槽 6 1 a 内において搬送ローラ 6 1 l にかかる前のキャリアテープ C 4 の金属膜を成膜した面に対向している。

## 【 0 1 0 4 】

洗浄装置 6 2 は、図 7 に示す上記洗浄装置 5 2 と同様の構成を備えるものである。すなわち、処理槽 6 2 a には純水 6 2 b が貯留されており、流通管 6 2 c、ポンプ 6 2 d、熱交換器 6 2 e、フィルタ 6 2 f 及び処理槽 6 2 a からなる循環系並びに処理槽 6 2 a 上方の四つの搬送ローラ 6 2 g, 6 2 h, 6 2 i, 6 2 j 及び処理槽 6 2 a 内の搬送ローラ 6 2 l からなる搬送系は、上記洗浄装置 5 2 のそれと同様の構成となっている。

## 【 0 1 0 5 】

次に、化学処理装置 6 0 の作用について説明する。

電極ローラ 6 1 g を含む各搬送ローラ（符号略）が所定の方向に回転すると、キャリアテープ C 4 は、繰り出し装置から搬送方向に順次繰り出され、各装置 6 1, 6 2 の処理槽 6 1 b, 6 2 b 内をそれぞれ通過して巻き取り装置に巻き取られる。側面視すると、図 8 の通り、キャリアテープ C 4 はジグザグに搬送される。

## 【 0 1 0 6 】

このとき、各装置 6 1, 6 2 では以下の処理が行われる。

電解装置 6 1 では、処理槽 6 1 a 内に処理液 6 1 b が満たされており、更に電極ローラ 6 1 g 及び電極 6 1 m 間に電圧が印加されている。この状態において、キャリアテープ C 4 は、処理槽 6 1 a 内を通過して酸電解処理される。

## 【 0 1 0 7 】

つまり、キャリアテープ C 4 の金属膜を成膜した面には、処理槽 6 1 a の外部において電極ローラ 6 1 g が接触しているから、クロム膜の表面に形成された酸化皮膜（酸化クロムの膜）が電極 6 1 m に対向しているとき、当該酸化皮膜は、電極 6 1 m の影響を受けて還元される。その後、還元されたクロム膜は、搬送口

ーラ 6 1 1 を通過しながら搬送されるが、処理液 6 1 b に浸漬していることから、クロム膜は処理液 6 1 b により所定パターンにエッチングされる。

## 【 0 1 0 8 】

洗浄装置 6 2 では、処理槽 6 2 a 内に純水 6 2 b が満たされており、キャリアテープ C 4 は、処理槽 6 2 a 内を通過して純水 6 2 b により洗浄される。なお、洗浄装置 6 2 により洗浄されたキャリアテープ C 4 は、乾燥装置（図示略）を通過して乾燥され、巻き取り装置に巻き取られる。

## 【 0 1 0 9 】

以上により、キャリアテープ C 4 上に成膜されたクロム膜を所定パターンにエッチングできる。この場合、6 価クロムの生成も防止できる。

## 【 0 1 1 0 】

なお、〔適用例 1〕～〔適用例 4〕では、片面に金属膜を成膜したキャリアテープ C 1, C 2, C 3, C 4 に対する処理を開示したが、両面に金属膜を成膜したキャリアテープに対しても上記と同様に処理できる。この場合、処理液を満たす処理槽内において電極をキャリアテープの両面にそれぞれ対向させ、各電極を電源装置の正極に接続する。

## 【 0 1 1 1 】

また、〔適用例 1〕の陰極電解還元装置 3 1 では、内部処理槽 3 1 b に処理液 3 1 h を満たして陰極電解還元処理を行ったが、この構成に代えて、供給管 3 1 c に通じるシャワーノズルを、キャリアテープ C 1 の金属膜を成膜した面に対向するように内部処理槽 3 1 b 内に設け、シャワーノズルからキャリアテープ C 1 に向けて処理液 3 1 h を噴出する構成にしてもよい。

## 【 0 1 1 2 】

酸浸漬装置 3 3 においても、陰極電解還元装置 3 1 と同様に、シャワーノズルを内部処理槽 3 3 b 内に設けて、シャワーノズルからキャリアテープ C 1 に向けて処理液 3 3 h を噴出する構成にしてもよい。

## 【 0 1 1 3 】

キャリアテープ C 1 の両面に金属膜が成膜された場合には、陰極電解還元装置 3 1 及び酸浸漬装置 3 3 の各内部処理槽 3 1 b, 3 3 b 内に、シャワーノズルを

キャリアテープC 1の両面に対向するようにそれぞれ設けて、各シャワーノズルからキャリアテープC 1に向けて処理液3 1 h, 3 3 hを噴出すればよい。

## 【0 1 1 4】

更に、〔適用例3〕の陰極電解還元装置5 1でも、処理槽5 1 aに処理液5 1 bを満たして陰極電解還元処理を行ったが、この構成に代えて、流通管5 1 cに通じるシャワーノズルを、キャリアテープC 3の金属膜を成膜した面に対向するように処理槽5 1 a内に設け、シャワーノズルからキャリアテープC 3に向けて処理液5 1 bを噴出する構成にしてもよい。

## 【0 1 1 5】

酸浸漬装置5 3においても、陰極電解還元装置5 1と同様に、シャワーノズルを処理槽5 3 a内に設けて、シャワーノズルからキャリアテープC 3に向けて処理液5 3 bを噴出する構成にしてもよい。

## 【0 1 1 6】

キャリアテープC 3の両面に金属膜が成膜された場合には、陰極電解還元装置5 1及び酸浸漬装置5 3の各処理槽5 1 a, 5 3 a内に、シャワーノズルをキャリアテープC 3の両面に対向するようにそれぞれ設けて、各シャワーノズルからキャリアテープC 3に向けて処理液5 1 b, 5 3 bを噴出すればよい。

## 【0 1 1 7】

## 〔適用例5〕

適用例5では、上記第一の化学処理方法を用いる装置であって、半導体ウェーハ上の成膜金属を所定パターンにエッチングする際に用いられる化学処理装置の例を示す。この化学処理装置は、半導体ウェーハ上の成膜金属に対して陰極電解還元処理を行う陰極電解還元装置と、陰極電解還元処理の後に半導体ウェーハ上の成膜金属に対して酸浸漬処理を行う酸浸漬装置と、を具備する。

## 【0 1 1 8】

まず、陰極電解還元装置について説明する。

図9は、陰極電解還元装置7 1の縦断側面図である。図9に示す通り、支持台1の上にはカップ2が設けられている。カップ2の下部は開口とされており、カップ2は開口面を下向きにして支持台1の上に設けられている。支持台1は上下

に移動可能であり、カップ 2 は装置本体に固定されている。従い、カップ 2 が装置本体に固定された状態で、支持台 1 は上下方向に移動する。

## 【 0 1 1 9 】

支持台 1 内には、吸引路 3 が形成されている。吸引路 3 は、下方の管路 3 a を経て図示略の吸引手段（例えば、真空ポンプ）に接続されている。支持台 1 の上部には、上方に開口する多数の吸引口 3 b, 3 b, … が形成されている。吸引口 3 b, 3 b, … の周囲は外側に向かって上から下に傾斜し、支持台 1 において傾斜係合面 1 a が形成されている。傾斜係合面 1 a は、カップ 2 との合体時において後述するガイドリング 9 の傾斜係合面 9 b と係合し、支持台 1 とカップ 2 とを位置合わせするのに有効になる。

## 【 0 1 2 0 】

カップ 2 内の上部には、網状のアノード電極 4 が設けられている。アノード電極 4 は、電源装置 1 9 の陽極 5 に接続されている。カップ 2 の下部には、弾性を有するバイトンゴムからなる環板状の密閉シート 6 が、カップ 2 の開口面を囲むように設けられている。密閉シート 6 の下面には、板状のカソード電極 7, 7, 7 が三つ設けられている。各カソード電極 7 は、互いに等間隔をあけて（中心角  $120^\circ$ ）離間しており、電源装置の陰極 8 に接続されている。

## 【 0 1 2 1 】

また、密閉シート 6 の下側には、ガイドリング 9 が重ねて一体化されている。また、カップ 2 の下部には、等間隔（中心角  $120^\circ$ ）ずつ離間する 3 箇所に位置合わせ用凸部 2 a, 2 a, 2 a が形成されている。そして、各位置合わせ用凸部 2 a に対応して、密閉シート 6 に位置合わせ用通し孔 6 a, 6 a, 6 a がそれぞれ形成され、カソード電極 7, 7, 7 に位置合わせ用通し孔 7 a, 7 a, 7 a がそれぞれ形成され、ガイドリング 9 上部に位置合わせ用凹部 9 a, 9 a, 9 a がそれぞれ形成されている。

## 【 0 1 2 2 】

各位置合わせ用凸部 2 a が、位置合わせ用通し孔 6 a, 6 a, 6 a 及び位置合わせ用通し孔 7 a, 7 a, 7 a をそれぞれ貫通し、更に位置合わせ用凹部 9 a, 9 a, 9 a にそれぞれ係合して、密閉シート 6 及びカソード電極 7, 7, 7 は、

カップ 2 に固定されている。なお、ガイドリング 9 の内周側には、外側に向かって上から下に傾斜する傾斜係合面 9 b が形成されており、傾斜係合面 9 b は、支持台 1 の傾斜係合面 1 a と係合するようになっている。

## 【 0 1 2 3 】

上記の通りのカップ 2、密閉シート 6、カソード電極 7, 7, 7 及びガイドリング 9 が一体化された状態においては、カソード電極 7, 7, 7 は、ガイドリング 9 の内側に 3 ~ 4 mm 程度が露出しているだけで、他の部分は密閉シート 6 とガイドリング 9 とで完全に覆われた状態となっている。従い、各カソード電極 7 において、先端部のみが処理液 1 2 に接触し、その他の部分は処理液 1 2 と全く接触しない。なお、ガイドリング 9 の下面と支持台 1 との間には、Ｏリング 1 0 が介在している。

## 【 0 1 2 4 】

半導体ウェーハ W 1 は、自己の側縁部において密閉シート 6 と支持台 1 との間に挟まれた状態で支持台 1 に支持されており、更に接続端子（図示略）を介して各カソード電極 7 の先端部に接続されている。

## 【 0 1 2 5 】

タンク 1 3 は、カップ 2 よりも下側に配置されている。タンク 1 3 内には、カップ 2 内に流入する処理液 1 2 が貯留されている。処理液 1 2 は、塩素イオンを含む処理液（例えば、（株）ムラタ製 S A S）である。タンク 1 3 の上方には、タンク 1 3 内の処理液 1 2 を汲み上げるためのポンプ 1 4 が配置されている。ポンプ 1 4 とカップ 2 の下部との間には供給路 1 5 が設けられている。ポンプ 1 4 により汲み上げられたタンク 1 3 内の処理液 1 2 は、供給路 1 5 を通過してカップ 2 内に流入するようになっている。

## 【 0 1 2 6 】

排出路 1 6 は、カップ 2 の上部の略中央部に設けられている。排出路 1 6 には、カップ 2 の外部においてリリーフバルブ 1 7 が接続されている。戻り路 1 8 は、排出路 1 6 とリリーフバルブ 1 7 の間の通路から分岐して、タンク 1 3 に接続されている。

## 【 0 1 2 7 】



次に、酸浸漬装置について説明する。

図 1 0 は、酸浸漬装置 7 2 の縦断側面図である。図 1 0 に示す通り、支持台 8 1 の上にはカップ 8 2 が設けられている。カップ 8 2 の下部は開口とされており、カップ 8 2 は開口面を下向きにして支持台 8 1 の上に設けられている。支持台 8 1 は上下に移動可能であり、カップ 8 2 は装置本体に固定されている。従い、カップ 8 2 が装置本体に固定された状態で、支持台 8 1 は上下方向に移動する。

【 0 1 2 8 】

支持台 8 1 内には、吸引路 8 3 が形成されている。吸引路 8 3 には、下方の管路 8 3 a を経て図示略の吸引手段（例えば、真空ポンプ）に接続されている。支持台 8 1 の上部には、上方に開口する多数の吸引口 8 3 b, 8 3 b, … が形成されている。全ての吸引口 8 3 b, 8 3 b, … は、カップ 8 2 により覆われている。なお、カップ 8 2 の下部と支持台 8 1 との間には、Ｏリング 8 4 が介在している。

【 0 1 2 9 】

半導体ウェーハ W 1 は、自己の側縁部においてカップ 8 2 の下部と支持台 1 との間に挟まれた状態で支持台 1 に支持される。

【 0 1 3 0 】

タンク 8 5 は、カップ 8 2 よりも下側に配置されている。タンク 8 5 内には、カップ 8 2 内に流入する処理液 8 6 が貯留されている。処理液 8 6 は、酸性処理液、好ましくはハロゲン元素イオン（例えば、塩素イオン）を含む酸性処理液（例えば、（株）ムラタ製 S A S）である。タンク 8 5 の上方には、タンク 8 5 内の処理液 8 6 を汲み上げるためのポンプ 8 7 が配置されている。ポンプ 8 7 とカップ 8 2 との間には供給路 8 8 が設けられている。ポンプ 8 7 により汲み上げられたタンク 8 5 内の処理液 8 6 は、供給路 8 8 を通過してカップ 8 2 内に流入するようになっている。

【 0 1 3 1 】

排出路 8 9 は、カップ 8 2 の上部の略中央部に設けられている。排出路 8 9 には、カップ 8 2 の外部においてリリーフバルブ 9 0 が接続されている。戻り路 9 1 は、排出路 8 9 とリリーフバルブ 9 0 の間の通路から分岐して、タンク 8 5 に

接続されている。

【 0 1 3 2 】

次に、図 9 及び図 1 0 に示す陰極電解還元装置 7 1 及び酸浸漬装置 7 2 の作用を説明する。

まず、陰極電解還元装置 7 1 において、カップ 2 から下方に支持台 1 を下降させて支持台 1 とカップ 2 とを分離する。その後、半導体ウェーハ W 1 を支持台 1 の支持面上にセットする。このとき、金属膜が上を向くように半導体ウェーハ W 1 をセットする。そして、管路 3 a に接続された前記吸引手段を作動させて各吸引口 3 b に吸引力を作用させ、半導体ウェーハ W 1 を支持台 1 上に吸着固定する。

【 0 1 3 3 】

続いて、半導体ウェーハ W 1 を固定した状態で支持台 1 を上昇させて支持台 1 の傾斜係合面 1 a とガイドリング 9 の傾斜係合面 9 b とを係合させ、支持台 1 とカップ 2 とを位置合わせするとともに、ガイドリング 9 の下面と支持台 1 との間に O リング 1 0 を介装する。これにより、カップ 2 の内部を密閉シート 6 と O リング 1 0 とで完全に密閉する。この状態においては、半導体ウェーハ W 1 の周縁部は密閉シート 6 の下面に密着し、半導体ウェーハ W 1 の金属膜がカソード電極 7, 7, 7 に接続される。

【 0 1 3 4 】

その後、ポンプ 1 4 を駆動し、供給路 1 5 を介してタンク 1 3 内の処理液 1 2 をカップ 2 内に供給する。すると、処理液 1 2 は、半導体ウェーハ W 1 の上方からカップ 2 内に流入し、時間の経過とともにカップ 2 内に溜まる。この段階では、リリーフバルブ 1 7 は未だ閉じており、カップ 2 内のエアは、排出路 1 6 から戻り路 1 8 を経てタンク 1 3 内に送出されて外部に開放され、配管系にはエアが無くなる。また、半導体ウェーハ W 1 の表面で発生するガスも、カップ 2 内のエアと同様に外部に開放される。

【 0 1 3 5 】

その後、カップ 2 内に流入した処理液 1 2 がアノード電極 4 を十分に浸し排出路 1 6 を介して戻り路 1 8 にまで達したら、半導体ウェーハ W 1 に対して陰極電

解還元処理を行う。つまり、アノード電極 4 と各カソード電極 7 との間に電源装置 1 9 により所定の時間だけ電流を流し、半導体ウェーハ W 1 のクロム膜を陰極にして処理液 1 2 中でクロム膜を電解還元して、クロム膜の表面に形成された酸化膜（酸化クロムの膜）が還元される。

## 【 0 1 3 6 】

所定の時間だけ電流を流し陰極電解還元処理を終えたら、リリースバルブ 1 7 を開けて、排出路 1 6 及び戻り路 1 8 を大気開放する。すると、戻り路 1 8 内の処理液 1 2 は、戻り路 1 8 を通過してタンク 1 3 に回収される。また、タンク 1 3 がカップ 2 よりも下方に配置されていることから、カップ 2 内の処理液 1 2 も、供給路 1 5 及びポンプ 1 4 を通過してタンク 1 3 に回収される。その後、支持台 1 を下降させて支持面上への半導体ウェーハ W 1 の吸着固定を解除する。これにより、陰極電解還元装置 7 1 による陰極電解還元処理を終了する。

## 【 0 1 3 7 】

その後、搬送ロボット等の搬送手段（図示略）により半導体ウェーハ W 1 を洗浄装置（図示略）に搬送し、洗浄装置により半導体ウェーハ W 1 の洗浄を行う。洗浄処理が終了したら、半導体ウェーハ W 1 を図 1 0 に示す酸浸漬装置 7 2 に搬送する。

## 【 0 1 3 8 】

酸浸漬装置 7 2 では、カップ 8 2 から下方に支持台 8 1 を下降させて支持台 8 1 とカップ 8 2 とを分離する。その後、半導体ウェーハ W 1 を支持台 8 1 の支持面上にセットする。このとき、金属膜が上を向くように半導体ウェーハ W 1 をセットする。そして、管路 8 3 a に接続された前記吸引手段を作動させて各吸引口 8 3 b に吸引力を作用させ、半導体ウェーハ W 1 を支持台 8 1 上に吸着固定する。

## 【 0 1 3 9 】

続いて、半導体ウェーハ W 1 を固定した状態で支持台 8 1 を上昇させて、支持台 8 1 とカップ 8 2 とを位置合わせするとともに、支持台 8 1 とカップ 8 2 との間に O リング 8 4 を介装する。これにより、カップ 8 2 の内部を完全に密閉する。

## 【 0 1 4 0 】

その後、ポンプ 8 7 を駆動し、供給路 8 8 を介してタンク 8 5 内の処理液 8 6 をカップ 8 2 内に供給する。すると、処理液 8 6 は、半導体ウェーハ W 1 の上方からカップ 8 2 内に流入し、時間の経過とともにカップ 8 2 内に溜まる。この段階では、リリースバルブ 9 0 は未だ閉じており、カップ 8 2 内のエアーは、排出路 8 9 から戻り路 9 1 を経てタンク 8 5 内に送出されて外部に開放され、配管系にはエアーが無くなる。また、半導体ウェーハ W 1 の表面で発生するガスも、カップ 8 2 内のエアーと同様に外部に開放される。

## 【 0 1 4 1 】

カップ 8 2 内に所定量の処理液 8 6 が溜まったら、タンク 8 5 からの処理液 8 6 の供給を止めて、半導体ウェーハ W 1 に対して酸浸漬処理を行う。つまり、カップ 8 2 内の処理液 8 6 中に半導体ウェーハ W 1 を所定時間だけ浸漬する。これにより、半導体ウェーハ W 1 のクロム膜は、所定のパターンにエッチングされる。

## 【 0 1 4 2 】

その後、リリースバルブ 9 0 を開けて、排出路 8 9 及び戻り路 9 1 を大気に開放する。すると、戻り路 9 1 内の処理液 8 6 は、戻り路 9 1 を通過してタンク 8 5 に回収される。また、タンク 8 5 がカップ 8 2 よりも下方に配置されていることから、カップ 8 2 内の処理液 8 6 も、供給路 8 8 及びポンプ 8 7 を通過してタンク 8 5 に回収される。その後、支持台 8 1 を下降させて支持面上への半導体ウェーハ W 1 の吸着固定を解除する。これにより、酸浸漬装置 7 2 による酸浸漬処理を終了する。

## 【 0 1 4 3 】

以上により、半導体ウェーハ W 1 上に成膜されたクロム膜を所定パターンにエッチングできる。この場合、6 価クロムの生成も防止できる。

## 【 0 1 4 4 】

## 〔適用例 6〕

適用例 6 では、上記第二の化学処理方法を用いる装置であって、適用例 5 と同様の半導体ウェーハ上の成膜金属を所定のパターンにエッチングする化学処理装

置の例を示す。図 1 1 は、化学処理装置に備わる電解装置 8 0 の概略断面図である。なお、電解装置 8 0 は、図 9 に示す陰極電解還元装置 7 1 と略同様の構成及び作用を備えるものであり、電解装置 8 0 では、陰極電解還元装置 7 1 と同様の部材に図 9 と同様の符号を付しその部材の説明を省略し、電解装置 8 0 の作用も簡単な説明にとどめる。図 1 1 に示す電解装置 8 0 では、処理液 9 5 として塩素イオンを含む酸性処理液がタンク 1 3 に貯留されている。

## 【 0 1 4 5 】

電解装置 8 0 の作用について説明する。

図 9 に示す陰極電解還元装置 7 1 による陰極電解還元処理の場合と同様に、半導体ウェーハ W 2 を所定の位置にセットして、支持台 1 とカップ 2 とを合体させカップ 2 内に処理液 9 5 を供給する。カップ 2 内に所定量の処理液 9 5 が溜まったら、半導体ウェーハ W 2 に対して酸電解処理を行う。

## 【 0 1 4 6 】

つまり、アノード電極 4 と各カソード電極 7 との間に電源装置 1 9 により所定の時間だけ電流を流し、半導体ウェーハ W 2 のクロム膜を陰極にして処理液 9 5 中で電解還元する。すなわち、クロム膜の表面に形成される酸化皮膜（酸化クロムの膜）が還元される。そして、この状態を維持して、半導体ウェーハ W 2 を酸性の処理液 9 5 に浸漬し続ける。これにより、半導体ウェーハ W 2 のクロム膜は、所定のパターンにエッチングされる。

## 【 0 1 4 7 】

その後、処理液 9 5 をタンク 8 5 に回収し、半導体ウェーハ W 2 の支持台 8 1 への吸着固定を解除して、電解装置 8 0 による酸電解処理を終了する。

## 【 0 1 4 8 】

以上により、半導体ウェーハ W 2 上に成膜されたクロム膜を所定パターンにエッチングできる。この場合、6 価クロムの生成も防止できる。

## 【 0 1 4 9 】

上述のように第一及び第二の化学処理方法並びに〔適用例 1〕～〔適用例 6〕に示した各種装置によれば、キャリアテープ又は半導体ウェーハ上のクロム膜を所定パターンにエッチングできる。そして、これら化学処理方法及び化学処理装

置は、キャリアテープ及びフレキシブル基板等の各種基板に配線パターン及びバンプ等を形成する際、シリコン等の半導体ウェーハに IC 及び LSI 等の回路パターン等を形成する際、又は IC 及び LSI 等にバンプを形成する際にも適用可能であって、特に被成膜物に成膜されたクロムを所定パターンにエッチングする技術分野において広く適用可能である。

## 【 0 1 5 0 】

また、〔適用例 1〕～〔適用例 6〕に示す装置では、クロム膜をエッチングする例を示したが、これに限定されず、チタン、タングステン、チタン／タングステン、パラジウム、白金及びモリブデン等を適用した場合にも、〔適用例 1〕～〔適用例 6〕に示す装置でこれら金属を所定のパターンにエッチングできる。

## 【 0 1 5 1 】

また、〔適用例 1〕～〔適用例 6〕に示す各装置において、処理液の循環系及び供給系の途中に隔膜を介在させてもよい。この場合、クロム膜のエッチングの際に、仮に 6 価クロムが生成されたとしても、処理液の回収の際に隔膜により 6 価クロムが廃液となって外部に流れ出すのを防止できる。

## 【 0 1 5 2 】

次に、上記した第一及び第二の化学処理方法に関して、発明者自らが行った種々の実験を〔実験 1〕～〔実験 5〕としてそれぞれ示し、各実験の結果及び考察を示す。

## 【 0 1 5 3 】

## 〔実験 1〕

実験 1 では、上記化学処理方法に係る銅ウェットエッチング処理、陰極電解還元処理及び酸浸漬処理に変更を加えた場合と各処理において各種条件を変えた場合との銅膜及びクロム膜のエッチング状況を試験した。この実験 1 の結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 5 4 】

【表2】

| 形態     | 実験No. | 処理液の性質   | 処理液の薬品名                  | 処理方式        | 処理液濃度 (vol%) | 添加剤 (還元剤) 濃度 (vol%) | 電流密度 (A/dm <sup>2</sup> ) | 温度 (°C) | 時間 (sec) | Cu剥離 | Cr剥離 |
|--------|-------|----------|--------------------------|-------------|--------------|---------------------|---------------------------|---------|----------|------|------|
| 同時 (A) | 1     | アルカリ性    | エープロセス (メルデックス (株) 製)    | 浸漬          | 100          | ...                 | ...                       | 50      | 25       | O    | x    |
|        |       |          |                          |             |              |                     |                           |         | 30       | O    | x    |
|        |       |          |                          |             |              |                     |                           |         | 90       | O    | x    |
|        | 2     | 酸性       | 塩化第二銅 塩酸                 | 浸漬          | 20~40        | ...                 | ...                       | 30      | 80       | x    | x    |
| 個別 (B) | 3     | 酸性       | SAS ((株) ムラタ製)           | 浸漬          | 100          | ...                 | ...                       | 30      | 85       | O    | x    |
|        |       |          |                          |             |              |                     |                           |         | ...      | ...  | x    |
|        |       |          |                          |             |              |                     |                           |         | 30       | ...  | x    |
|        |       |          |                          |             |              |                     |                           |         | 40       | ...  | x    |
|        | 4     | アルカリ性    | DSL-100 ((株) ムラタ製)       | 陽極電解還元 (C)  | 20           | ...                 | 5                         | 50      | 30       | ...  | x    |
|        |       |          |                          |             |              |                     |                           |         | 50       | ...  | x    |
|        |       |          |                          |             |              |                     |                           |         | ...      | ...  | x    |
|        | 5     | 酸性       | SAS ((株) ムラタ製)           | 陰極電解還元      | 50           | ...                 | 5                         | 30      | 10       | ...  | x    |
|        |       |          |                          |             |              |                     |                           |         | 60       | ...  | x    |
|        | 6     | 酸性       | SAS ((株) ムラタ製)           | 陰極電解還元      | 50           | ...                 | 5                         | 30      | 10       | ...  | x    |
|        | 7     | 酸性       | SAS ((株) ムラタ製)           | 陰極電解還元 + 浸漬 | 50/50        | ...                 | 5/5                       | 30/30   | 2/8      | ...  | O    |
|        |       |          |                          |             |              |                     |                           |         | 5/8      | ...  | O    |
|        | 8     | 酸性 + 還元剤 | SAS ((株) ムラタ製) + 重亜硫酸ソーダ | 浸漬          | 50           | 0.1                 | ...                       | 30      | 30       | ...  | x    |
|        |       |          |                          |             |              | 0.25                |                           |         |          |      | x    |
|        |       |          |                          |             |              | 0.5                 |                           |         |          |      | x    |
|        |       |          |                          |             |              | 1                   |                           |         |          |      | x    |

なお、表2中において、実験No. 1及び実験No. 2の被処理物（試料）に

は、ポリイミドからなるテープの断片上にクロムと銅とをこの順で成膜したものを使用し、実験No. 3～実験No. 8の被処理物（試料）には、ポリイミドからなるテープの断片上にクロムを成膜し、クロム膜上に所定パターンにエッチングされた銅を成膜したものを使用した。また、表2中において、（A）：陰極電解還元処理を行わずに銅ウェットエッチング処理と酸浸漬処理との各処理を同じ処理液で同時に行ったことを示す。（B）：銅ウェットエッチング処理と陰極電解還元処理及び／又は酸浸漬処理とを個別にそれぞれ行った（銅ウェットエッチング処理の後に、陰極電解還元処理及び／又は酸浸漬処理を行った）ことを示し、陰極電解還元処理及び／又は酸浸漬処理による結果のみを示す。（C）：陰極電解還元処理に代えて、被処理物を陽極にして所定の処理液中で電解還元を行い、クロム膜を還元する処理を示す。更に、表2中右上の「Cu剥離」及び「Cr剥離」の各項目において、銅膜及びクロム膜のエッチングの可否を「○」又は「×」で示すが、「○」又は「×」の判定は、各処理後のポリイミドのテープ断片を目視により透視することができたか否かで判断した。

## 【0155】

実験No. 1及び実験No. 2から、銅膜を所定パターンにエッチングすることはできたが、クロム膜のエッチングはできなかった。つまり、銅ウェットエッチング処理と酸浸漬処理とを同じ処理液を用いて同時に行っても、銅膜と同時にクロム膜を所定パターンにエッチングできない。

実験No. 3～実験No. 6から、浸漬、陽極電解還元及び陰極電解還元の各処理を単独で行っても、クロム膜のエッチングはできなかった。

## 【0156】

実験No. 7から、被処理物に対して、陰極電解還元処理及び酸浸漬処理の各処理を行ったときクロム膜をエッチングできた。詳しくは、被処理物を陰極にして塩素イオンを含む処理液（（株）ムラタ製SAS）中で電解還元し、その後、被処理物を同処理液中に浸漬したとき、クロム膜を所定パターンにエッチングできた。なお、実験No. 7の各条件において、「処理液濃度（vol%）50/50」「電流密度（A/dm<sup>2</sup>）5/5」「温度（℃）30/30」「時間（sec）2/8及び5/8」とは、陰極電解還元工程においては、処理液の濃度を



50体積%と、電流密度を $5\text{ A/dm}^2$ と、処理液の温度を $30^\circ\text{C}$ と、処理時間を2秒及び5秒としたことを示し、酸浸漬工程においては、処理液の濃度を50体積%と、電流密度を $5\text{ A/dm}^2$ と、処理液の温度を $30^\circ\text{C}$ と、処理時間を8秒としたことを示す。

## 【0157】

実験No. 8から、還元剤として重亜硫酸ソーダを処理液中に添加しても、クロム膜のエッチングはできなかった。つまり、クロム膜の表面に形成する酸化皮膜（酸化クロム膜）を還元するための陰極電解還元工程を経ずに、酸化皮膜の還元のために単に還元剤を添加して浸漬を行っても、クロム膜のエッチングはできない。

## 【0158】

## [実験2]

実験2では、実験1の実験No. 7の結果をより詳しく検証するために、実験1の実験No. 7の各種条件を変えた場合のクロム膜のエッチング状況を試験した。この実験2の結果を表3に示す。なお、被処理物（試料）には、ポリイミドからなるテープの断片上にクロムを成膜し、クロム膜上に所定パターンにエッチングされた銅を成膜したものを使用した。

## 【0159】

【表 3】

| 実験No. | パラメータ              | SASによる陰極電解還元処理条件 |                              |            |             | SASによる浸漬処理条件 |            |             | Cr剥離 |
|-------|--------------------|------------------|------------------------------|------------|-------------|--------------|------------|-------------|------|
|       |                    | 濃度<br>(vol%)     | 電流密度<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | 温度<br>(°C) | 時間<br>(sec) | 濃度<br>(vol%) | 温度<br>(°C) | 時間<br>(sec) |      |
| 1     | 電流密度               | 50               | 1                            | 30         | 2           | 50           | 30         | 17          | ○    |
| 2     |                    |                  | 5                            |            |             |              |            | 10          |      |
| 3     | 浸漬処理の<br>SAS濃度     | 50               | 1                            | 30         | 2           | 5            | 30         | 22          | ○    |
| 4     |                    |                  |                              |            |             | 10           |            | 20          |      |
| 5     |                    |                  |                              |            |             | 20           |            | 20          |      |
| 6     | 陰極電解還元<br>処理のSAS濃度 | 5                | 1                            | 30         | 2           | 5            | 30         | 25          | ○    |
| 7     |                    |                  |                              |            |             | 10           |            | 20          |      |
| 8     |                    |                  |                              |            |             | 20           |            | 20          |      |
| 9     | オーバー<br>エッチング      | 50               | 1                            | 30         | 2           | 50           | 30         | 8           | ○    |
| 10    |                    |                  |                              |            |             |              |            | 13          |      |
| 11    |                    |                  |                              |            |             |              |            | 18          |      |
| 12    |                    |                  |                              |            |             |              |            | 23          |      |
| 13    |                    |                  |                              |            |             |              |            | 38          |      |
| 14    |                    |                  |                              |            |             |              |            | 68          |      |
| 15    |                    |                  |                              |            |             |              |            | 1800        |      |

なお、表3中右上の「Cr剥離」の項目において、「○」はクロム膜をエッチングできることを意味するが、これは、各処理後のポリイミドのテープ断片を目視により透視することができたことで判断した。

【0160】

実験No. 1から、1 A/dm<sup>2</sup>の比較的小さい電流密度で陰極電解還元処理を行ってもクロム膜を所定パターンにエッチングできた。なお、実験No. 2か

ら、実験N o. 1に比較して電流密度を大きくする（電流密度 $5\text{ A/dm}^2$ ）と処理時間が短くて済んだ。

実験N o. 3及び実験N o. 6から、5 v o l %の比較的小さい処理液濃度で酸浸漬処理及び陰極電解還元処理を行ってもクロム膜を所定パターンにエッチングできた。

#### 【0161】

実験N o. 3～実験N o. 8から、酸浸漬処理及び陰極電解還元処理において処理液の濃度を大きくすると処理時間が短くて済んだ。つまり、処理液の濃度と処理速度との間には相関があると言える。

実験N o. 9～実験N o. 15から、酸浸漬工程において処理時間を必要以上に延長した場合、クロム膜は所定パターンにエッチングされた状態を略維持し続け、銅膜は所定パターンにエッチングされた状態から徐々にエッチングされた（図示略）。これにより、酸浸漬工程でのオーバーエッチング処理では、クロム膜のクロムよりも銅膜の銅の方が処理液中に溶解する傾向が強く、クロム膜のサイドエッチングはほとんど又は全く無いと考えられる。

#### 【0162】

##### 【実験3】

実験3では、実験1の実験N o. 7及び実験2を踏まえ、陰極電解還元工程において酸性処理液（塩素イオンを含む。）の影響を受けてクロム膜の表面のクロムの還元が起こるか否かを検証した。具体的には、陰極電解還元工程において酸性処理液（塩素イオンを含む。）に代えて、塩素イオンを含む中性処理液（ $\text{NaCl}$ 溶液）を用いて陰極電解還元処理を行い、その後、酸浸漬工程を省略した場合又は酸浸漬工程を経た場合のクロム膜のエッチング状況を試験した。この実験3の結果を表4に示す。なお、被処理物（試料）には、ポリイミドからなるテープの断片上にクロムを成膜し、クロム膜上に所定パターンにエッチングされた銅を成膜したものを使用した。

#### 【0163】

【表 4】

| 実験No. | 処理方式                         | NaCl溶液による陰極電解還元処理条件 |                              |            |             | SASによる浸漬処理条件 |            |             | Cr剥離 |
|-------|------------------------------|---------------------|------------------------------|------------|-------------|--------------|------------|-------------|------|
|       |                              | 濃度<br>(wt%)         | 電流密度<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | 温度<br>(°C) | 時間<br>(sec) | 濃度<br>(vol%) | 温度<br>(°C) | 時間<br>(sec) |      |
| 1     | NaCl溶液による陰極電解還元              | 25                  | 1                            | 30         | 150         | ...          | ...        | ...         | ×    |
| 2     | NaCl溶液による陰極電解還元<br>+SASによる浸漬 | 25                  | 1                            | 30         | 2           | 50           | 30         | 25          | ○    |

なお、表4中右上の「Cr剥離」の項目において、クロム膜のエッチングの可否を「○」又は「×」で示すが、「○」又は「×」の判定は、各処理後のポリイミドのテープ断片を目視により透視することができたか否かで判断した。

【0164】

実験No. 1から、塩素イオンを含む中性処理液（NaCl溶液）を用いた陰

極電解還元処理だけではクロム膜をエッチングできなかった。実験No. 1をコントロール実験とした場合、実験No. 2から、塩素イオンを含む中性処理液（NaCl溶液）を用いた陰極電解還元処理と塩素イオンを含む酸性処理液（（株）ムラタ製SAS）を用いた浸漬処理とをこの順で行うと、確かにクロム膜を所定のパターンにエッチングできた。

## 【0165】

そして、実験No. 2から、酸性処理液（塩素イオンを含む。）に代えて中性処理液（塩素イオンを含む。）を用いた陰極電解還元処理を行ってもクロム膜を所定のパターンにエッチングできることがわかった。つまり、陰極電解還元工程では、特に塩素イオンを含む酸性溶液に限らず、塩素イオンを含む中性処理液でも適用可能である。これにより、処理液中でのクロム膜の表面（酸化クロム）は、酸性処理液（塩素イオンを含む。）の影響を受けて還元されるのではなく、処理液中の水素の影響を受けて還元されると考えられる。

## 【0166】

## [実験4]

実験4では、実験1の実験No. 7及び実験2の酸浸漬工程について、塩素イオンを含む酸性処理液中での銅及びクロムの自然電位を測定した。なお、酸性処理液として（株）ムラタ製SASを用い、比較電極として塩化銀電極（Ag/AgCl/KCl）を用いた。実験4の結果を表5に示す。なお、被処理物（試料）には、ポリミドからなるテープの断片上にクロムを成膜し、クロム膜上に所定パターンにエッチングされた銅を成膜したものを使用した。

## 【0167】

【表5】

|          | 浸漬時間(sec) |      |      |      |      |      |      |      | 平均      |
|----------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
|          | 0         | 5    | 10   | 20   | 40   | 60   | 120  | 180  |         |
| Cu電位(mV) | -150      | -175 | -182 | -180 | -164 | -164 | -170 | -175 | -170    |
| Cr電位(mV) | 240       | 180  | 165  | 150  | 165  | 200  | 250  | 265  | 201.875 |

表5から、塩素イオンを含む酸性処理液（（株）ムラタ製SAS）による浸漬環境下においては、常に、クロムの電位は「貴」であり、銅の電位は「卑」であった。これにより、酸浸漬工程においては、クロム膜のクロムよりも銅膜の銅の方がエッチングされ易く、クロムのサイドエッチングは起こりにくいと考えられ

る。

【 0 1 6 8 】

〔実験 5〕

実験 5 では、酸浸漬工程における処理液として塩酸、硫酸及び N a C l 溶液（中性）の各処理液を適用した場合に、処理液中に 6 価クロムが存するか否かを検出した。なお、クロム（3 価クロム及び 6 価クロムを含む。）の検出にはフレーム原子吸光法を、6 価クロムの検出にはジフェニルカルバジド吸光光度法を用いた（J I S - K - 0 1 0 2）。また、被処理物（試料）には、ポリイミドからなるテープの断片上にクロムを成膜し、クロム膜上に所定パターンにエッチングされた銅を成膜したものを使用した。この実験 5 の結果を表 6 に示す。

【 0 1 6 9 】

【表 6】

| 処理液       | 塩酸 |    | 硫酸 |    | NaCl溶液 |    |
|-----------|----|----|----|----|--------|----|
|           | 1  | 5  | 1  | 5  | 1      | 5  |
| 浸漬時間(sec) |    |    |    |    |        |    |
| クロム(D)    | 検出 | 検出 | 検出 | 検出 | 検出     | 検出 |
| 6価クロム     | 未  | 未  | 検出 | 検出 | 未      | 未  |

なお、表 6 中において、(D)：各処理液中の 3 価クロム及び 6 価クロムを示す。

【0170】

表 6 から、塩酸、硫酸及び NaCl 溶液（中性）の全処理液中においてクロムを検出した。しかしながら、硫酸中において 6 価クロムを検出したにもかかわらず、塩酸及び NaCl 溶液の各処理液中においては 6 価クロムを全く又はほとんど検出しなかった。なお、酸浸漬工程において処理液として中性の NaCl 溶液



を適用した場合には、クロム膜を所定のパターンにエッチングできなかった（データ略）。このことを踏まえて、実験 5 から、酸浸漬工程においては処理液として塩素イオンを含む酸性処理液を用いると、6 価クロムを全く又はほとんど生成しないと考えられる。

#### 【0171】

次に、上記化学処理方法の具体的な実施例を実施例 1 及び実施例 2 によってそれぞれ説明する。

#### 【実施例 1】

厚さ  $25\ \mu\text{m}$  のポリイミドフィルムの片面に、スパッタリング法により  $500\ \text{\AA}$  の金属クロムをコーティングし、引き続き、同法により  $1\ \mu\text{m}$  の銅をコーティングした。その後、これらクロム膜及び銅膜がコーティングされたポリイミドフィルムの片面に、更に  $7\ \mu\text{m}$  の銅をコーティングして、銅の膜厚が  $8\ \mu\text{m}$  のフィルムキャリアテープを準備した。次いで、このフィルムキャリアテープに対して、フォトリソドライフィルムを用い所定の方法により所定の回路パターンを作製し、エッチングレジスト膜を生成した。

#### 【0172】

次いで、下記（1）の条件下において、浸漬法による銅膜のエッチング処理を行い、所定の回路パターンを具備するフィルムキャリアテープを得た。このとき、クロム膜のクロムはエッチングされずに残査としてポリイミドフィルム表面に残っていた。

#### （1）エッチング条件

エッチング液…エープロセス（メルテックス（株）製）

浴温… $50 \pm 1^\circ\text{C}$

pH…8.1～8.5

銅濃度… $140 \pm 5\ \text{g/L}$

処理時間…30 sec

なお、ここでのエッチング処理の間は、被処理物を揺動しながらエッチング液を攪拌した。

#### 【0173】

次いで、下記（２）の条件下において、クロム膜に対し陰極電解還元処理を行い、クロム膜の表面を活性化させた（還元した）。

（２）陰極電解還元処理条件

処理液… S A S 剤（（株）ムラタ製）

処理液濃度… 5 0 m L / L

浴温… 3 0 ± 1 ° C

極性… 被処理物を陰極にした

電流密度… 2 A / d m<sup>2</sup>

電解時間… 3 s e c

【 0 1 7 4 】

引き続き、下記（３）の条件下において、酸浸漬処理によるクロム膜のクロムのエッチング処理を行い、クロムを除去した。

（３）酸浸漬処理条件

処理液… S A S 剤（（株）ムラタ製）

処理液濃度… 5 0 0 m L / L

浴温… 3 0 ± 1 ° C

処理時間… 1 5 s e c

【 0 1 7 5 】

【実施例 2】

実施例 1 同様のポリイミドフィルムの片面に対して、銅膜のエッチング処理が終了する迄、実施例 1 と同様の処理を行った。なお、実施例 1 と同様に、銅膜のエッチング処理後においては、クロム膜のクロムはエッチングされずに残査としてポリイミドフィルム表面に残っていた。

【 0 1 7 6 】

次いで、下記（４）の条件下において、クロム膜に対する陰極電解還元処理と酸浸漬処理とを同時に行った。つまり、処理液中に被処理物を浸漬した状態で所定時間電気分解をおこなった。このとき、クロム膜の表面が活性化され（還元され）、直ぐにクロムは処理液中に溶解してポリイミドフィルム上から除去された。すなわち、クロム膜の表面の活性化（還元）とクロム膜のエッチングとが同一

工程の処理液中で行われた。

(4) 陰極電解還元処理及び酸浸漬処理の条件

処理液… S A S 剤 ( (株) ムラタ製)

処理液濃度… 5 0 0 m L / L

浴温… 3 0 ± 1 ° C

処理時間… 1 5 s e c

極性… 被処理物を陰極にした

電流密度… 2 A / d m <sup>2</sup>

【 0 1 7 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、簡単にクロムを所定パターンにエッチングできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

化学処理方法を構成する各工程での被成膜物上の金属膜の状態を示す図面である。

【図 2】

(a) (b) 陰極電解還元処理 (c) 酸浸漬処理の原理を模式的に示す図面である。

【図 3】

酸電解処理の原理を模式的に示す図面である。

【図 4】

[適用例 1] に係る化学処理装置の側面断面図である。

【図 5】

[適用例 1] に係る陰極電解還元装置の正面断面図である。

【図 6】

[適用例 2] に係る化学処理装置の側面断面図である。

【図 7】

[適用例 3] に係る化学処理装置の側面断面図である。

【図 8】

[適用例 4] に係る化学処理装置の側面断面図である。

【図 9】

[適用例 5] に係る陰極電解還元装置の断面図である。

【図 1 0】

[適用例 5] に係る酸浸漬装置の断面図である。

【図 1 1】

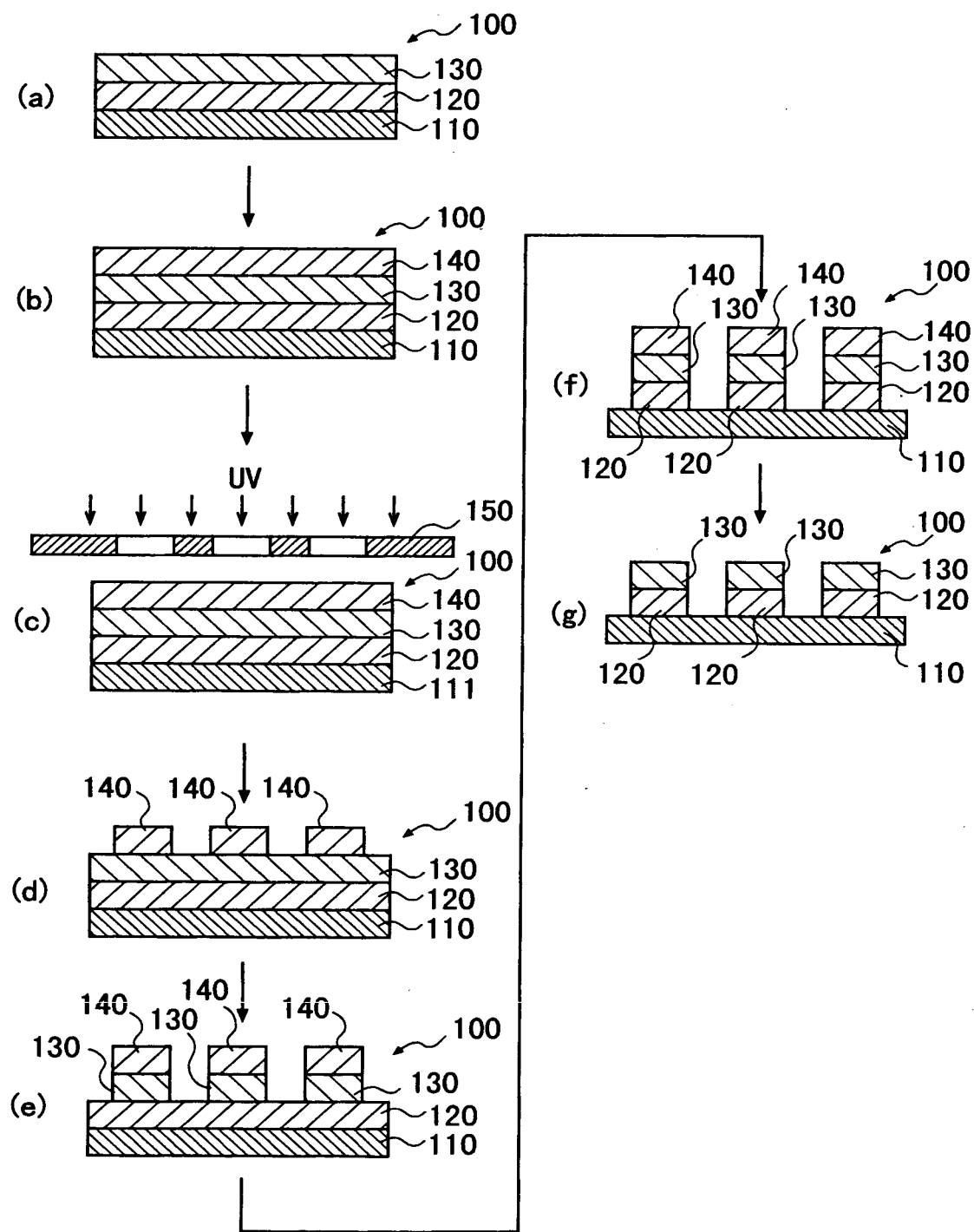
[適用例 6] に係る電解装置の断面図である。

【符号の説明】

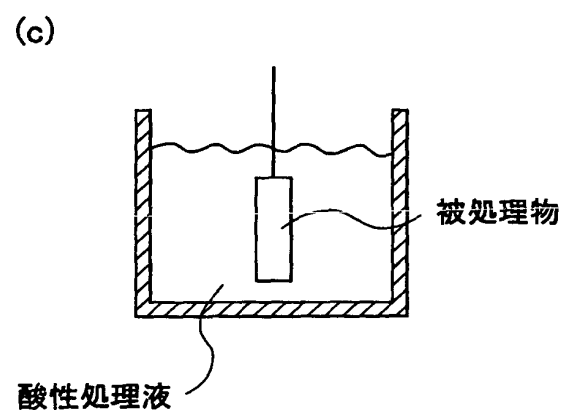
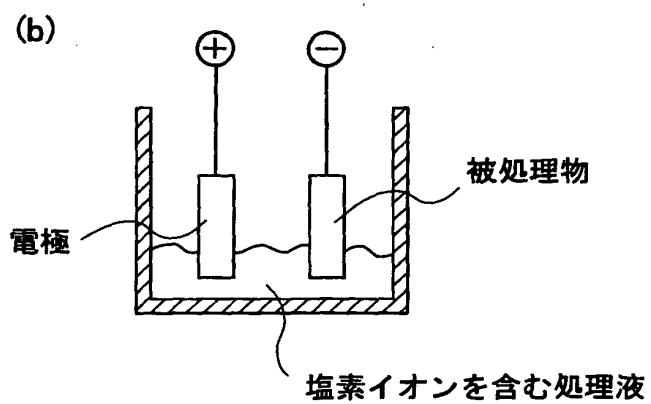
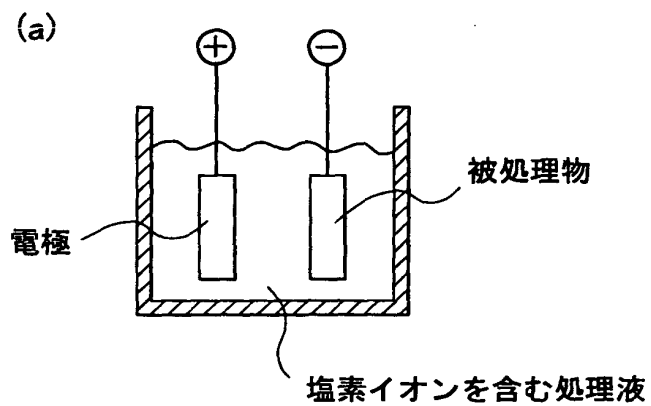
|                    |          |
|--------------------|----------|
| 1 0 0              | 被処理物     |
| 1 1 0              | 被成膜物     |
| 1 2 0              | クロム膜     |
| 1 3 0              | 銅膜       |
| 1 4 0              | フォトレジスト  |
| 1 5 0              | フォトマスク   |
| 3 0, 4 0, 5 0, 6 0 | 化学処理装置   |
| 3 1, 5 1, 7 1      | 陰極電解還元装置 |
| 3 3, 5 3, 7 2      | 酸浸漬装置    |
| 4 1, 6 1, 8 0      | 電解装置     |

【書類名】 図面

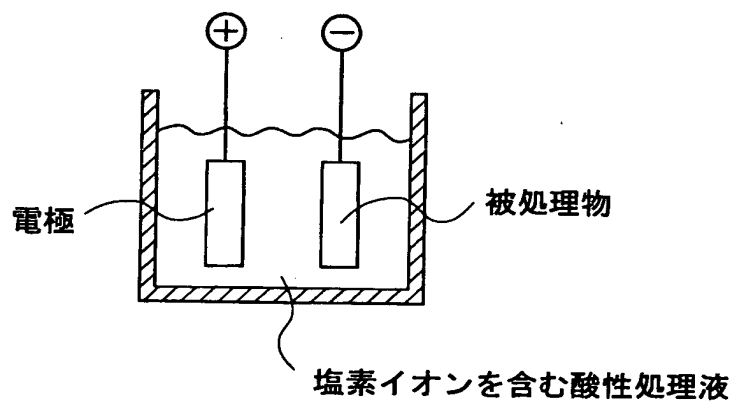
【図 1】



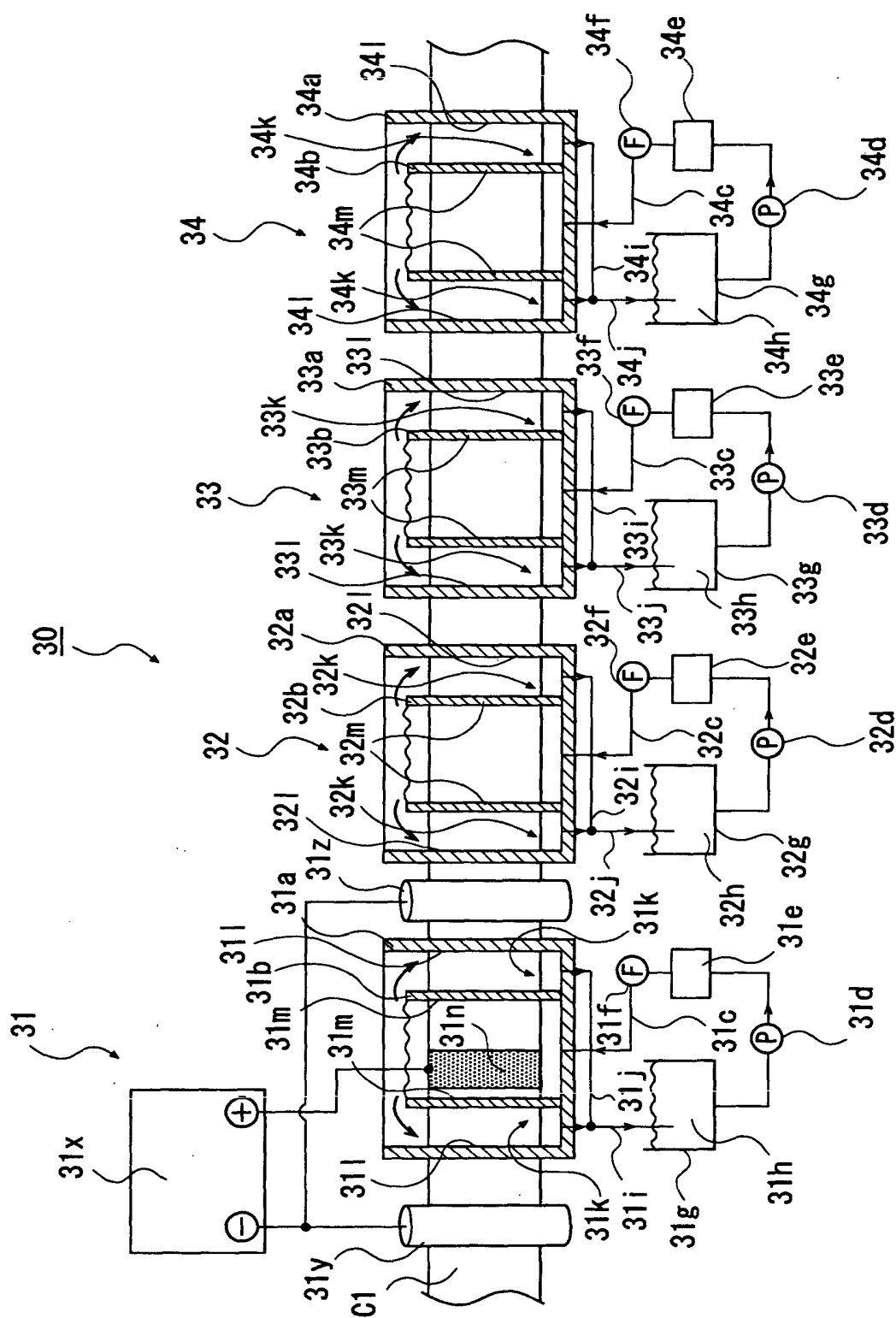
【図 2】



【図 3】

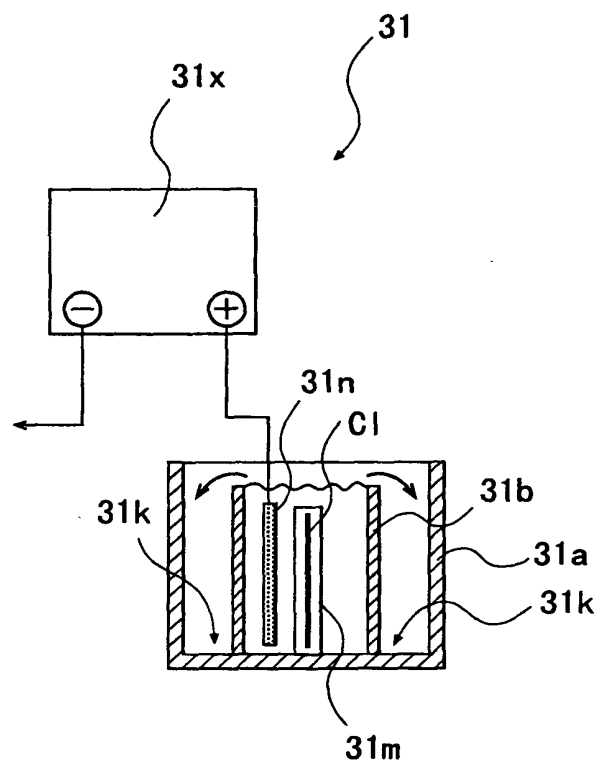


【図4】

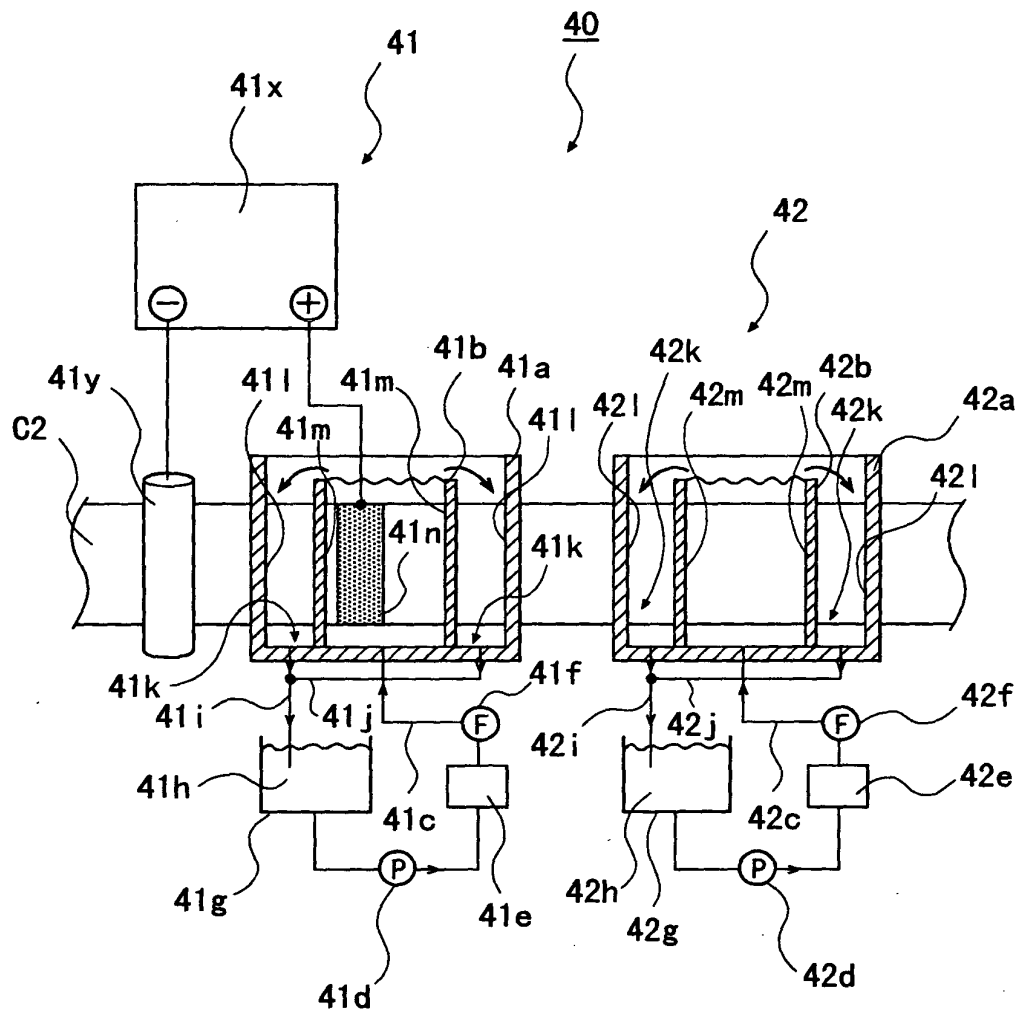




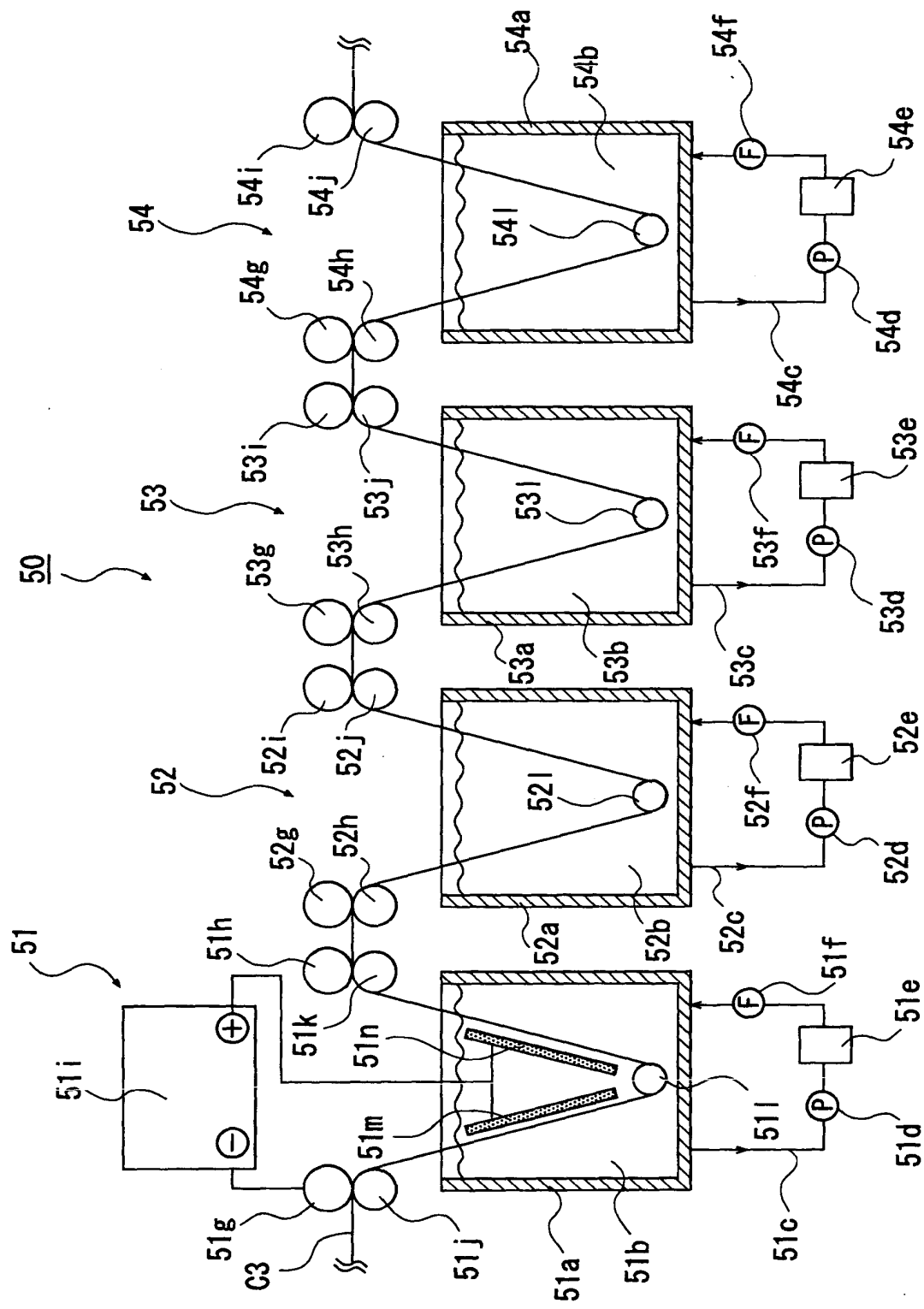
【図 5】



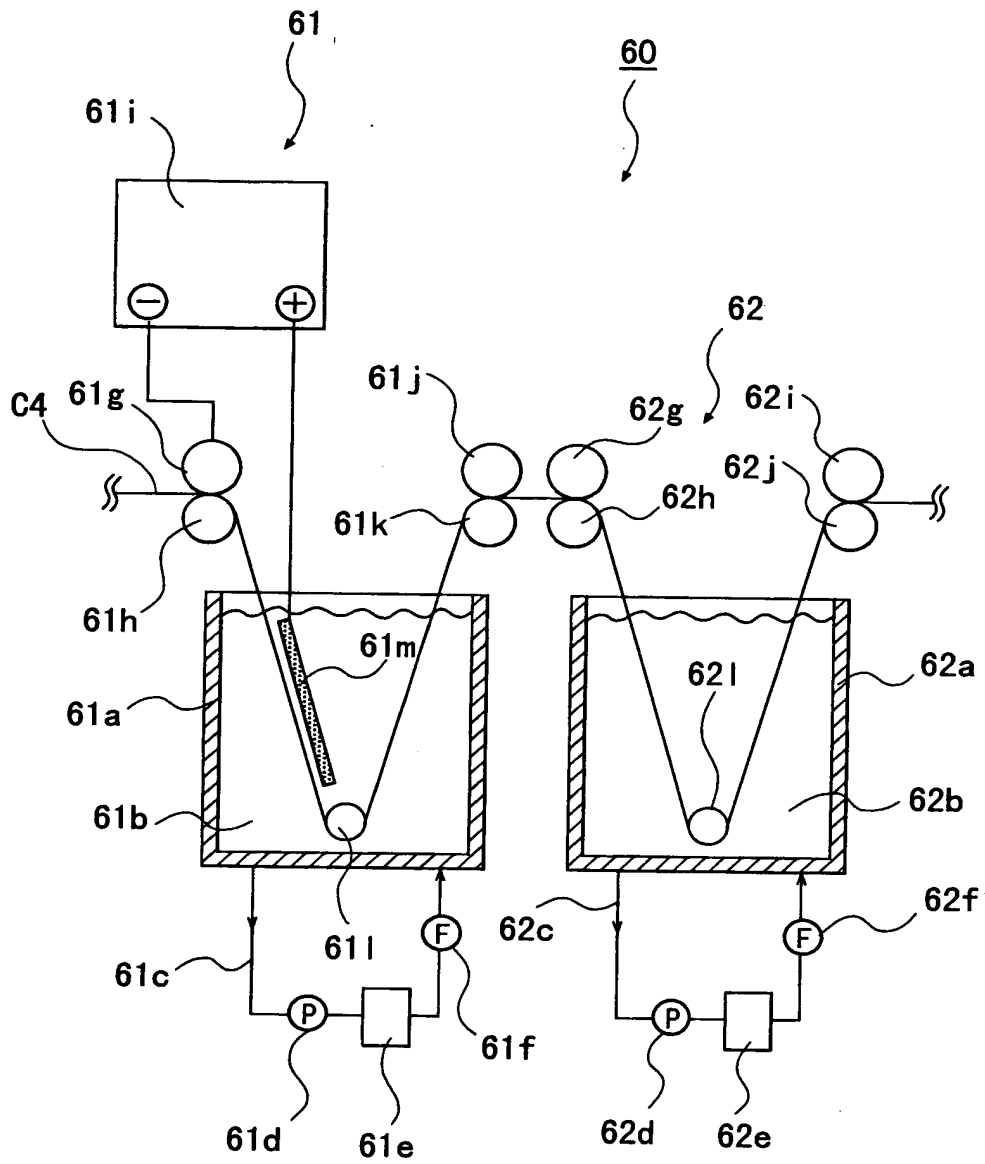
【図 6】



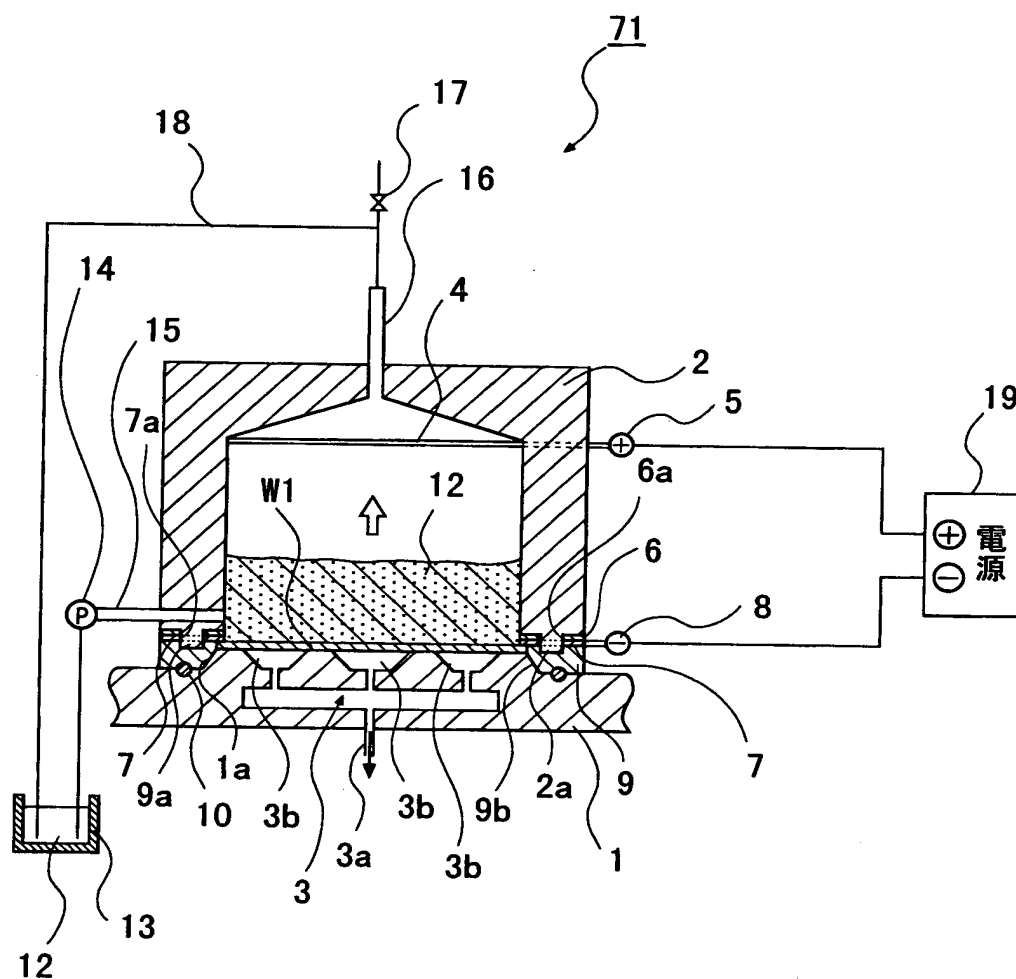
【図7】



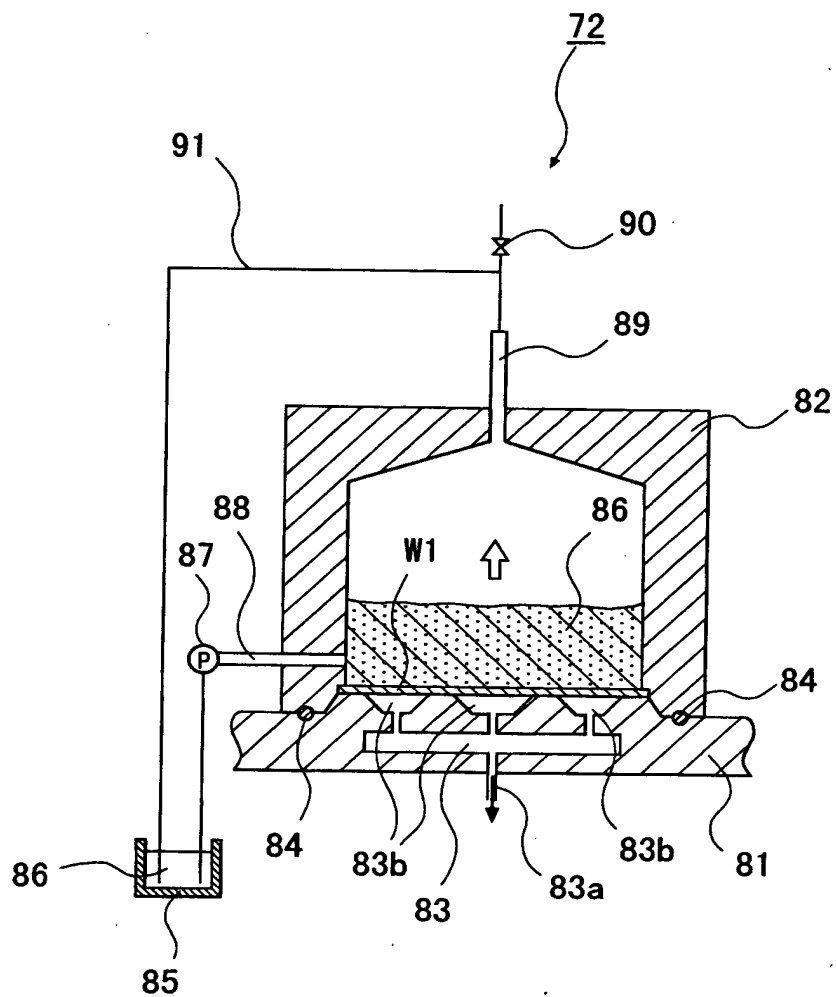
【図 8】



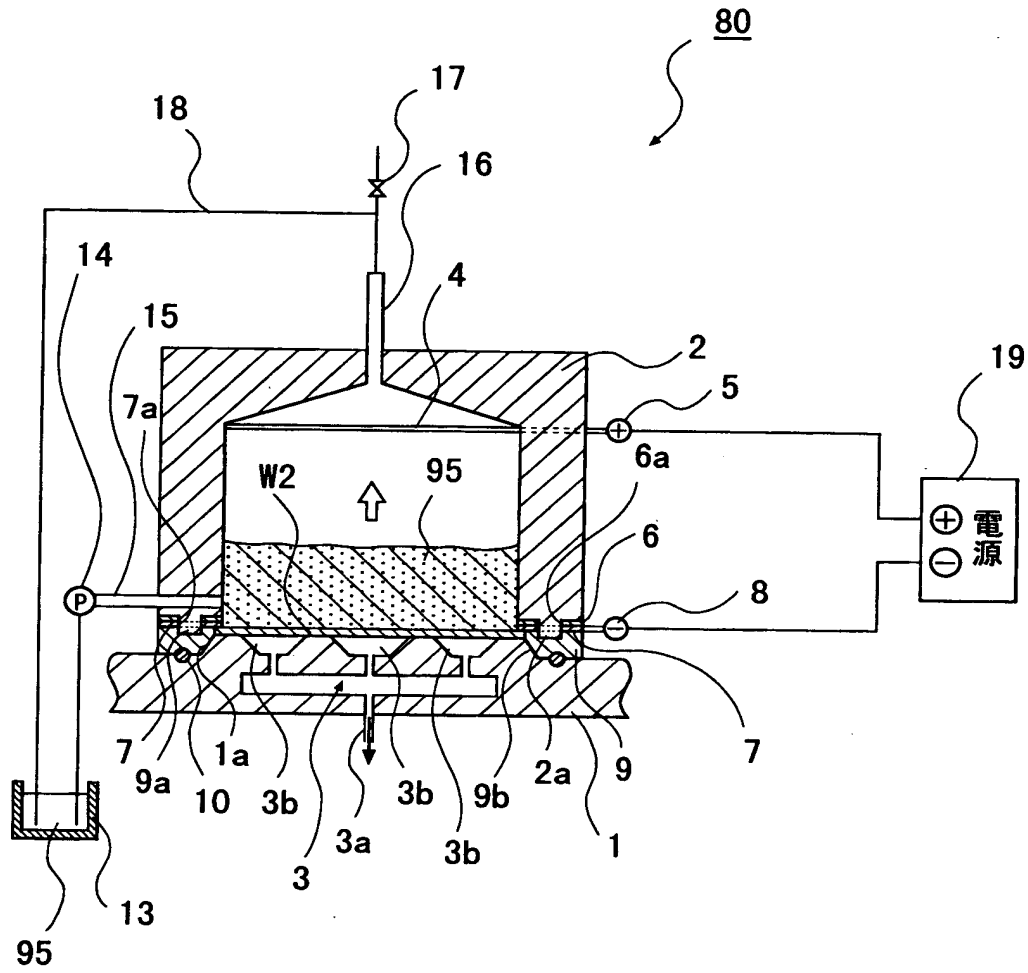
【図9】



【図10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被成膜物に成膜されたクロムを簡単にエッチングする。

【解決手段】 本発明の化学処理方法は、被成膜物に成膜された状態のクロム膜を所定パターンにエッチングする方法であって、塩素イオンを含む処理液でクロム膜を陰極にしてクロム膜を電解還元する陰極電解還元工程と、前記陰極電解還元工程の後に、酸性処理液にクロム膜を浸漬する酸浸漬工程と、を備える。

【選択図】 図 2



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 2 0 7 2 4 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 2 年 3 月 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都青梅市今井3丁目10番地の6  
氏 名 カシオマイクロニクス株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [593059061]

1. 変更年月日 1993年 2月18日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 兵庫県神戸市中央区筒井町2-2-8  
氏 名 株式会社ムラタ